

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19)

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 065 278

A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82104161.3

(51) Int. Cl.³: **C 08 J 5/18, C 08 L 77/00**

(22) Anmeldetag: 13.05.82

(30) Priorität: 14.05.81 DE 3119217
14.05.81 DE 3119142

(71) Anmelder: Feldmühle Aktiengesellschaft,
Fritz-Vomfelde-Platz 4, D-4000 Düsseldorf 11 (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 24.11.82
Patentblatt 82/47

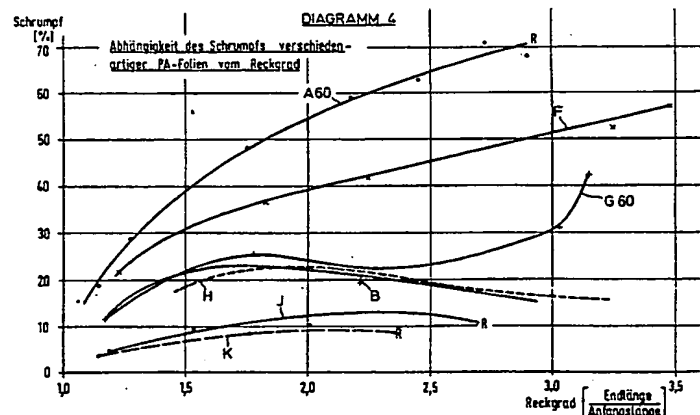
(72) Erfinder: Schumacher, Rudolf, Ing. (grad.),
Andreasstrasse 35, D-4060 Viersen 12 (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL
SE

(74) Vertreter: Uhlmann, Hans, Dr. rer.nat., Dipl.-Chem.,
Gladbacher Strasse 189, D-4060 Viersen 1 (DE)

(54) Aus einer oder mehreren Schichten bestehende transparente, schrumpffähige Folie.

(57) Eine transparente, schrumpffähige Folie besteht aus einer oder mehreren Schichten, bei der die eine Schicht oder bei mehreren Schichten mindestens eine der Schichten aus Polyamid besteht. Bei der Polyamidschicht handelt es sich um eine Abmischung von 15 bis 90 Gew.-% teilaromatischem Polyamid und/oder teilaromatischem Copolyamid. Der Restanteil besteht aus linearem Polyamid und/oder linearem Copolyamid und/oder einer elastomeren Komponente. Die Folie ist bei Temperaturen unterhalb 120°C, zweckmässig bei 60 bis 90°C verstreckt und hat dadurch ihre Schrumpffähigkeit erhalten. Die Verstreckung kann auch durch einen Tiefziehvorgang erfolgen. Bei mehrschichtigem Aufbau ist die Polyamidschicht bevorzugt mit einer Polyolefinschicht kombiniert.



BAD ORIGINAL

- 1 -

Anmelder: Feldmühle Aktiengesellschaft
Fritz-Vomfelde-Platz 4
D- 4000 Düsseldorf 11

5

Aus einer oder mehreren Schichten bestehende
transparente, schrumpffähige Folie.

10

Die Erfindung betrifft eine aus einer oder mehreren Schichten bestehende transparente, schrumpffähige Folie, bei der die eine Schicht oder bei mehreren Schichten mindestens eine der Schichten aus Polyamid besteht.

15

Polyamidfolien sind sowohl als Solo- als auch als Mehrschichtfolien bekannt und in weitem Umfang in der Verpackungsindustrie, insbesondere der Lebensmittelverpackung im Einsatz. Polyamidfolien werden insbesondere wegen ihrer hohen Festigkeit und geringen Sauerstoffdurchlässigkeit eingesetzt. In Verbindung mit Polyolefinfolien, also als Mehrschichtfolien, weisen sie neben der hohen Festigkeit eine gute Heißsiegelfähigkeit auf, die in Verbindung mit dem hohen Schmelzpunkt des Polyamids zu einer leichten Verarbeitbarkeit und sicheren

20

25

Versiegelung führt. Die Polyolefinschicht wird dabei als Innenschicht der Verpackung genommen, d.h., daß die leichtversiegelbaren Schichten gegeneinander liegen, während die Polyamidschicht als Außenschicht mit dem höheren Schmelzpunkt das Anhaften an die Heißsiegelbacken verhindert. Polyolefinschichten besitzen außerdem eine wesentlich geringere Feuchtigkeitsdurchlässigkeit als Polyamid, so daß sich beide Kunststoffe hervorragend ergänzen und die Mehrschichtfolie aus Polyamid und Polyolefin die nahezu ideale Verpackungsfolie ist.

Die Nachteile bisheriger Polyamidfolien als schrumpffähige Folien - gleichgültig ob sie als Mehrschicht- oder als Solofolie eingesetzt werden, liegen auf der einen Seite in ihrem unzulänglichen Schrumpverhalten, bzw. in ihrer geringen Reckbarkeit bei vertretbaren Temperaturen und andererseits in ihrer häufig mangelhaften Transparenz.

Man hat deshalb bereits verschiedene Vorschläge gemacht, um Polyamidfolien für Schrumpfverpackungen einzusetzen, bzw. diesem Zweck anzupassen. So beschreibt die DE-AS 17 69 510 eine nach dem Co-Extrusionsverfahren hergestellte Mehrschichtfolie aus Polyamid und Polyäthylen, wobei die Folie monoaxial oder biaxial gereckt sein kann. Die DE-AS 23 52 553 setzt eine ähnlich aufgebaute Mehrschichtfolie aus linearem Polyamid oder linearen Co-Polyamiden und Polyäthylen als Wursthülle ein, wobei die Wursthülle in Längsrichtung gereckt wird, um

den Schrumpf zu verbessern. Gemäß DE-OS 28 50 181 wird für den gleichen Zweck eine Schlauchfolie aus
5 einem Gemisch von aliphatischen, d.h. linearem Polyamid und einem Ionomerharz und/oder modifizierten Äthylen-Vinylacetat-Copolymeren vorgeschlagen. Bis auf Spezialzwecke haben sich alle diese Vorschläge am Markt nicht durchgesetzt, weil
10 die Schrumpffähigkeit dieser Folien zu gering ist, der Aufwand für die Reckarbeit groß und sie außerdem ungenügende Transparenz aufweisen.

Die in der DE-PS 14 61 842 beschriebene Schrumpff-
15 folie ist aufgebaut aus aromatischen Polyamidbausteinen wie Terephthalsäure und verzweigten aliphatischen Diaminen, d.h. sie besteht aus einem teilaromatischen Polyamid, das bei Temperaturen von 150 bis 160° C gereckt wird. Diese Folie weist
20 ein besseres Schrumpfverhalten auf, hat aber den Nachteil, daß die aufzuwendenden Recktemperaturen sehr hoch sind und vor allem aber die anzuwendenden Schrumpftemperaturen mit 170 bis 190° C für die meisten einzuschrumpfenden Güter zu hoch sind und
25 das Verpackungsgut beeinträchtigen.

Weitere wesentliche Anforderungen, die außer der Schrumpfbbarkeit an solche Verpackungsfolien gestellt werden, sind eine gute Transparenz, ohne dabei
30 spröde zu sein. Eine Verpackungsfolie soll möglichst glasklar und glänzend sein, um darin verpacktes Füllgut möglichst vorteilhaft zur Geltung zu bringen. Sie darf aber dabei keine Sprödigkeit aufweisen, wie das beispielsweise bei der Folie gemäß DE-PS 14 61 842
35 der Fall ist, damit bei Einwirkung mechanischer Belastung beispielsweise durch Transport oder die Ware selbst keine Beschädigung auftritt.

Um die Transparenz zu verbessern, ist bereits vorgeschlagen worden, durch Polykondensation verschiedener Monomere eine amorphe Struktur aufzubauen.
5 So wurde mit der DE-OS 23 09 420 eine Verbundfolie aus Polyamid und Polyäthylen vorgeschlagen, wobei die Polyamidbasis aus Copolymerisaten aus ϵ -Caprolactam, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin
10 und Isophthalsäure besteht, wobei der Anteil an letzterem unterhalb 15 Gew.% liegt.

Die DE-OS 25 38 892, die sich ebenfalls mit einer Mehrschichtfolie aus Polyäthylen und Polyamid befaßt, sieht vor, daß als Polyamid ein Mischpolyamid
15 aus ϵ -Caprolactam und AH-Salz - ein Polykondensat aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure - zusammen mit Polyäthylen koextrudiert wird. Mit beiden Vorschlägen wird die Verbesserung der Transparenz angestrebt.
20 Diese Mehrschichtfolien mit einer Polyamidschicht aus einem Copolymerisat der oben angegebenen monomeren Bestandteile zeigen aber ein unzureichendes Schrumpfvormögen.

25 Der Stand der Technik gibt damit zwar vereinzelt Hinweise, wie die eine oder andere Eigenschaft, beispielsweise die Schrumpffähigkeit oder die Transparenz verbessert werden kann. Keine der Schriften gibt aber einen Hinweis darauf, eine
30 Folie zu schaffen, die unter vertretbaren und die Ware nicht schädigenden Temperaturen geschrumpft werden kann und trotzdem alle übrigen erwünschten Eigenschaften, wie Transparenz, Gasdichtigkeit u.ä. beibehält.

Der Erfindung liegt damit die Aufgabe zugrunde,
nachfolgendes Eigenschaftsspektrum bei einer
5 schrumpffähigen Folie mit Basis Polyamid zu
schaffen:

- 10 1. Gute Schrumpffähigkeit bei verhältnismäßig
niedrigen Temperaturen
2. Reckbarkeit bei verhältnismäßig niedrigen
Temperaturen
3. Reckbarkeit mit nicht zu hohem Kraftaufwand
- 15 4. Beibehaltung der guten physikalischen Eigen-
schaften des Polyamids, wie Zähelastizität
bzw. Flexibilität, Gasdichtigkeit, Vakuum-
verformbarkeit
- 20 5. Gute Transparenz und hoher Oberflächenglanz
6. Gute Verschweißbarkeit als Mehrschichtfolie,
d.h. beispielsweise bei Kombination mit Poly-
olefinen, die üblicherweise die Schweißschicht
25 bilden in Verbindung mit einem Polyamid, das
einen solch hohen Erweichungspunkt hat, daß
ein Ankleben an den Schweißwerkzeugen ver-
mieden wird.
- 30 7. Hohe Schrumpfkraft, um eine stramme Umhüllung
des Füllgutes zu gewährleisten.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine aus einer oder mehreren Schichten bestehende transparente
5 schrumpffähige Folie, bei der die eine Schicht oder bei mehreren Schichten mindestens eine der Schichten aus Polyamid besteht, wobei erfindungs- gemäß die Polyamidschicht aus einer Mischung von 85 bis 10 Gew.% linearem Polyamid und/oder line-
10 arem Copolyamid und/oder einer elastomeren Komponente,
15 bis 90 Gew.% teilaromatischem Polyamid und/oder teilaromatischem Copolyamid besteht und bei Temperaturen unterhalb 120° C
15 verstreckt ist.

Unter linearem Polyamid im Sinne der vorliegenden Erfindung werden ganz allgemein Polyamide, wie Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 610, Polyamid 11,
20 Polyamid 12 usw. verstanden, d.h. ein aus ausschließlich aliphatischen Bestandteilen aufgebautes Polyamid.

Unter linearem Copolyamid werden beispielsweise
25 solche Copolyamide verstanden wie Copolyamid 6/66, 6/12 und 69. Die linearen Copolyamide können als solche auch weichgemacht sein, z.B. durch Anteile an Monomeren wie beispielsweise ϵ -Caprolactam. Das hat den Vorteil, daß die Flexibilität der Folie
30 weiter verbessert und die Reckfähigkeit erleichtert wird. Dem Begriff lineares Copolyamid werden auch solche Copolyamide zugerechnet, die Cycloaliphaten

und Aromaten wie beispielsweise Isophthalsäure in untergeordneten Mengen, d.h. bis zu 15 Gew.%
5 enthalten, wie sie in der bereits erwähnten DE-OS 23 09 420 beschrieben sind. Diese geringen Anteile an Cycloaliphaten und Aromaten im Copolyamid bewirken lediglich eine amorphe Struktur des Polyamids in weiten Temperaturbereichen. Diese
10 Copolyamide mit geringem Anteil an Cycloaliphaten und Aromaten dürfen keinesfalls verwechselt werden mit den nachfolgend näher definierten teilaromatischen Polyamiden, bei denen der lineare, d.h. aliphatische Bestandteil und aromatische Bestandteil
15 definitionsgemäß in äquimolaren Anteilen vorliegt.

Der elastomeren Komponente werden zugerechnet Elastomere wie Polybutadien und Gemische aus Poly-
20 amiden mit Elastomeren, Block-Copolymerisate aus Polyäthersegmenten und Polyamidsegmenten wie sie beispielsweise unter dem Handelsnamen 'Pebax' am Markt sind und Block-Copolymerisate aus Segmenten von linearem Polyamid und Segmenten von Elastomeren.
25

Unter teilaromatischen Polyamiden bzw. teilaromatischen Copolyamiden werden solche Polyamide verstanden, bei denen entweder die Diaminkomponente
30 oder die Dicarbonsäurekomponente als Aromat vorliegen - und zwar entweder in äquimolaren Anteilen oder aber im Falle von Copolyamiden zumindest als überwiegender Mengenanteil in dem äquimolaren Anteil, der den Teilaromaten stellt. Bevorzugt geeignet sind

die Polykondensationsprodukte aus aliphatischen Diaminen wie Hexamethylendiamin und aromatischen
5 Dicarbonsäuren wie Terephthalsäure, insbesondere Isophthalsäure.

Im einzelnen kommen als teilaromatische Polyamide im Sinne der Erfindung in Betracht:

10

Polykondensate aus Diaminen, wie Äthylendiamin, Hexamethylendiamin, Dekamethylendiamin, Dodekamethylendiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, m-und/oder p-Xylylendiamin
15 mit Dicarbonsäuren, wie Isophthalsäure und Terephthalsäure.

Wenn der aromatische Bestandteil in der Diamin-
komponente liegt, kommen als Carbonsäurekomponenten
20 aliphatische Dicarbonsäuren, wie Oxalsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure u.ä. in Betracht.

Vollaromatische Polyamide, wie z.B. die Aramide sind für die erfindungsgemäße Verwendung ungeeignet.

25

Wie bereits ausgeführt, kann bei den teilaromatischen Polyamiden sowohl bei der Säure- als auch bei der Amin-Komponente ein Teil dieser äquimolaren aromatischen Anteile durch entsprechende Nichtaromaten
30 ersetzt werden. In jedem Fall muß aber der überwiegende Teil der äquimolaren Menge, die den Teilaromaten stellt, teilaromatisch sein. An einem Beispiel erläutert bedeutet das:

Bei Isophthalsäure als teilaromatischen Bestandteil können bis zu 49 Mol% ersetzt sein durch
5 beispielsweise aliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure. Dagegen darf keinesfalls der Gesamtanteil an Aromaten, sei es als Säure- oder als Aminkomponente, mehr als 100 Mol% sein, wobei Amin- und Säurekomponente nach dieser Definition insgesamt
10 200 Mol% ausmachen.

Die elastomere Komponente, die anstelle der linearen Polyamide bzw. Copolyamide oder zusammen mit diesen eingesetzt werden kann, kann jedoch auch
15 in Form einer vorgefertigten Abmischung aus teilaromatischem Polyamid mit einem Elastomeren wie Polybutadien, Polyurethankautschuk oder Nitrilkautschuk verwendet werden.

Die erfindungsgemäße Folie mit einer Polyamid-
schicht aus einem Gemisch von linearem Polyamid
20 und/oder Copolyamid und/oder einer elastomeren Komponente einerseits mit teilaromatischem Polyamid und/oder teilaromatischem Copolyamid andererseits, die bei Temperaturen unterhalb 120°C verstreckt ist, zeichnet sich durch eine hervorragende Schrumpf-
25 fähigkeit und hohe Schrumpfkraft schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen aus. Damit ist es möglich, temperaturempfindliche Güter schonend einzuschrumpfen, d.h. bei Temperaturen, bei denen das Füllgut noch nicht geschädigt wird. Infolge der
30 hohen Schrumpfkraft werden die Füllgüter optimal umhüllt, auch bei unterschiedlichen Abmessungen bzw. unregelmäßiger Gestalt, ohne daß unerwünschte Falten auftreten. Das hat den weiteren Vorteil, daß beim Verpacken von Fleisch und Fleischwaren das
35 Austreten von Fleischsaft verhindert wird mit dem weiteren Vorteil, daß das Aussehen der Packung und die Haltbarkeit des Füllgutes ver-

- bessert wird. Sie haben außerdem den Vorteil, daß das Verstrecken, d.h. die Reckbarkeit auch schon
5 bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen möglich und der Kraftaufwand verhältnismäßig gering ist, was den Vorteil der Energieeinsparung und der geringen thermischen Belastung der Folie hat.
- 10 Trotzdem werden die guten physikalischen Eigenschaften, für die Polyamide und Co-Polyamide bekannt sind, weitgehend beibehalten, wie beispielsweise die für die Festigkeit der Packung so wichtige Eigenschaft der Zähelastizität bzw. Flexi-
15 bilität und die für Lebensmittelverpackungen ebenfalls wichtige Eigenschaft der Gasdichtigkeit und Vakuumverformbarkeit auf den üblichen Verpackungsmaschinen. Außerdem zeichnet sich die Folie durch eine verbesserte Transparenz und hohen Oberflächen-
20 glanz aus, was wiederum den optischen Gesamteindruck einer daraus hergestellten Verpackung erheblich fördert.

- Die erreichte gute Schrumpffähigkeit und hohe
25 Schrumpfkraft der erfindungsgemäßen Folie sind umso überraschender, als Folien aus den Mischungsbestandteilen für sich allein bei den angestrebten Reck- und Schrumpftemperaturen ein ausgesprochen schlechtes Reck- und Schrumpfverhalten zeigen. So zeigt
30 Diagramm 4 in den Kurvenzügen J und K den Reckgrad und das Schrumpfverhalten von zwei Polyamidfolien aus teilaromatischen Polyamiden bei einachsigen Reck- und Schrumpfversuchen, wobei sich zeigt,

daß die Folie schon bei einem Reckgrad von 2,3 bzw. 2,7 ihre Streckgrenze erreicht und dann
5 reißt. Ebenso ist die Schrumpffähigkeit außerordentlich gering.

Der Kurvenzug B in Diagramm 1 und 4 zeigt das Reck- und Schrumpfverhalten von reinem Polyamid 6,
10 der Kurvenzug C im Diagramm 1 das gleiche von reinem Co-Polyamid 69. Die Kurven zeigen, daß die Polyamide bzw. Co-Polyamide zwar ein etwas besseres Schrumpfverhalten als die teilaromatischen Polyamide haben, letztlich aber in ihrem Schrumpf-
15 verhalten nicht den Anforderungen der Verpackungsindustrie genügen.

Dagegen zeigen die Kurven G 60, F und A 60, daß bei Folien aus Abmischungen von linearem Polyamid 6
20 mit verschieden hohen Anteilen an teilaromatischem Polyamid, nämlich einem Polykondensat aus Hexamethyldiamin und Isophthalsäure in äquimolaren Mengen wesentlich bessere Schrumpfwerte erhalten werden, wobei die Schrumpfwerte umso besser sind,
25 je höher der Anteil an teilaromatischem Polyamid ist. So zeigt der Kurvenzug A 60 im Diagramm 4, bei dem der Anteil an teilaromatischem Polyamid 75 % beträgt, das beste Schrumpfverhalten.

30 Bevorzugt sind Folien aus Abmischungen von 80 bis 40 Gew.% linearem Polyamid und/oder linearem Copolyamid und/oder elastomeren Komponenten mit 20 bis 60 Gew.% teilaromatischem Polyamid und/oder teilaromatischem Co-Polyamid. Daß man trotz des

größten Schrumpfvermögens bei hohen Anteilen von
teilaromatischem Polyamid den Bereich von 20 bis
5 60 Gew.% teilaromatischem Polyamid bevorzugt, ist
darin begründet, daß bei sehr hohen Anteilen an
teilaromatischem Polyamid die Folien bereits ver-
hältnismäßig steif und spröde werden.

10 Dieses Maximum der Schrumpffähigkeit bei 75 Gew.%
Anteil an teilaromatischem Polyamid zeigt auch
das Diagramm 2, das Folien aus Abmischungen von
teilaromatischem Polyamid, nämlich Hexamethylen-
isophthalamid und Polyamid 6 in verschiedenen pro-
15 zentralen Zusammensetzungen und bei steigenden Reck-
graden bei einachsiger Verstreckung zeigt. Die in
Diagramm 3 dargestellten Reckkräfte derselben
Folien, die bei dieser einachsigen Verstreckung
aufzuwenden waren, weisen dagegen in dem bevorzug-
20 ten Bereich ein Minimum auf, d.h. daß sich mit ver-
hältnismäßig geringem Kraftaufwand bei einer nie-
drigen Recktemperatur ein guter Schrumpf dieser
Folie ergibt. Diagramm 5 zeigt in Übereinstimmung
mit Diagramm 3, daß bei den reinen teilaromatischen
25 Polyamiden bei einer Recktemperatur von 60° C extrem
hohe Reckkräfte aufgewendet werden müssen, während
diese bei den erfindungsgemäßen Abmischungen we-
sentlich niedriger liegen.

30 Kurve H in Diagramm 4 dagegen stellt unter Beweis,
daß lediglich 10 Gew.% teilaromatisches Polyamid
noch keinen nennenswerten Effekt auf das Schrumpf-
verhalten ausüben.

Als teilaromatisches Polyamid haben sich besonders bewährt Hexamethylenisophthalamid und Poly-
5 trimethylhexamethylen-terephthalamid. Diese beiden Polyamide ergeben bereits bei Anteilen von 15 Gew.%, bevorzugt ab 20 Gew.% eine glasklare Folie und außerdem wird die Blockneigung, d.h. das Aufeinanderkleben beim Abwickeln vermindert, insbe-
10 sondere bei linearen Co-Polyamiden als anderem Mischungsbestandteil.

Von den linearen Polyamiden ist für die erfindungsgemäße Folie besonders bevorzugt Polyamid 66, weil
15 die zugemischten teilaromatischen Polyamide den Erweichungsbereich stark herabsetzen, wodurch die Folie beim Versiegeln zum Ankleben an Siegelbacken neigt und damit zu Störungen des Abpackvorganges führen kann. Polyamid 66 dagegen verhindert durch
20 seinen hohen Schmelzpunkt ein zu starkes Absinken des Erweichungspunktes des Gemisches im Sinne der Erfindung.

Ganz besonders gute Eigenschaften weisen solche
25 Folien auf, die in der Abmischung der Polyamide außer Polyamid 66 und teilaromatischen Polyamiden noch amorphe lineare Co-Polyamide, wie zweckmäßig Co-Polyamid 6/66 enthalten, weil dadurch der Sprödigkeit, die durch die teilaromatischen Polyamide
30 hervorgerufen wird, entgegengewirkt wird. Eine bevorzugte Zusammensetzung der Polyamidschicht besteht so aus:

- 40 - 60 Gew.% Polyamid 66
20 - 30 Gew.% teilaromatischem Polyamid
5 20 - 30 Gew.% amorphem, linearem ^{Co-}Polyamid.

Wie bereits ausgeführt, können die teilaromatischen Polyamide als weiteren Bestandteil elastomere Komponenten enthalten, wobei besonders bevorzugt auch
10 hier wieder ein Dreikomponentengemisch ist, nämlich aus teilaromatischen Polyamiden, linearen Polyamiden und elastomerer Komponente. Dabei hält z.B. das bevorzugt verwendete Polyamid 66 wieder den Erweichungspunkt hoch, die elastomere Komponente
15 verbessert die Flexibilität der Folie. Als elastomere Komponente haben sich dabei besonders bewährt Block-Copolymerisate aus Segmenten von linearem Polyamid und Segmenten von Elastomeren wie zweckmäßig Polyäthereinheiten, aber auch feinteiliges
20 Polybutadien, das zweckmäßig in einem der Polyamidbestandteile vorverteilt wird, bevorzugt in Polyhexamethylenisophthalamid zu 10 bis 30 Gew.%. Die Versteckung bzw. Reckung der Folie, die für die Erzeugung der Schrumpffähigkeit unabdingbare Voraussetzung ist, erfolgt bei Temperaturen unterhalb
25 120° C, so daß die Folie in ihren physikalischen Eigenschaften noch nicht geschädigt wird. Zweckmäßig erfolgt sie bei 60 bis 90° C, wobei im allgemeinen niedrigere Recktemperaturen bevorzugt sind und zu höheren Schrumpfwerten führen. Grundsätzlich ist es ein Vorteil der Folie nach der
30 Erfindung, daß sie sich bei so niedrigen und schonenden Temperaturen verstrecken läßt. Wenn auch eine einachsige Verstreckung schon zu einer schrumpffähigen Folie führt, so ist jedoch für die Ver-

packungspraxis die allseitige Einhüllung besser mit einer biaxial verstreckten Folie zu erzielen.

5

Unter Verstreckung wird verstanden bei einachsiger Verstreckung die Längung eines Folienstreifens unter Einfluß von Zugkräften, bei zweiachsiger Verstreckung, d.h. Verstreckung in Längs- und Quer-
10 richtung die Flächenvergrößerung.

Unter Reckgrad wird verstanden das Verhältnis der bleibenden Länge des Folienstreifens nach einachsigem Ver- strecken zum Folienstreifen vor Verstreckung. Die
15 Reckkraft ist die für das Erreichen eines bestimmten Reckgrades aufzuwendende Kraft.

Ein ganz besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Folie liegt darin, daß zur erforderlichen Ver-
20 streckung des zu schrumpfenden Folienbereichs bereits ein Tiefziehvorgang ausreicht, d.h. eine Verformung unter Erwärmung auf den angegebenen Temperaturbereich und Anlegen von Vakuum oder gegebenenfalls Einwirkung von Druckluft. Der Vorteil
25 dieser Ausgestaltung der Erfindung liegt darin, daß es nicht mehr erforderlich ist, die Folie einem gesonderten Reckvorgang zu unterwerfen, sondern daß die Kräfte des Tiefziehvorganges für die Verstreckung ausreichen, die erforderlich ist, um die Folie
30 bzw. Verpackung daraus gut schrumpffähig zu machen.

Das bedeutet Einsparung des aufwendigen Arbeits- ganges der biaxialen Reckung und die durch das Tiefziehen erzielte Schrumpffähigkeit führt nach

Abfüllen des Füllgutes, Abschließen mit einer
Deckelfolie, Verschweißen der Ränder unter Evaku-
5 ierung der Verpackung zu einer Verpackung, die
nach Erwärmung hauteng auf das Füllgut aufschumpft.
Von besonderem Vorteil ist dabei, daß die erfin-
dungsgemäße Folie gegenüber bekannten Polyamid-
folien eine erhöhte Schrumpfkraft hat. Unter
10 Schrumpfkraft versteht man die Kraft, die eine sol-
che Folie von sich aus beim Schrumpfvorgang gegen-
über einer gegen die Schrumpfrichtung wirkenden
Zugkraft aufzubringen in der Lage ist. Eine hohe
Schrumpfkraft ist wichtig, da bei der Verpackung
15 relativ schwerer Füllgüter die Schwerkraft des
Füllgutes überwunden werden muß. Um eine besonders
hohe Schrumpfung zu erreichen, kann die durch Tief-
ziehen gereckte Folie als solche vor dem Tiefzieh-
vorgang auch mono- oder biaxial vorgereckt werden.
20 Ganz besondere Bedeutung kommt der Polyamidschicht
nach der Erfindung in Kombination mit mindestens
einer weiteren Schicht zu, weil sich damit in an-
sich bekannter Weise negative Eigenschaften der
Solofolien eliminieren und positive Eigenschaften
25 addieren lassen. So zeichnet sich Polyamid allge-
mein durch hohe Festigkeit, gute Tiefziehfähigkeit
und relativ hohe Barrierewirkung gegenüber Luft-
sauerstoff aus. Nachteilig ist allerdings die hohe
Wasserdampfdurchlässigkeit und das ungünstige
30 Schweißverhalten. Das läßt sich in hervorragender
Weise ausgleichen in Verbindung mit einer oder
mehreren auf der Polyamidfolie haftenden Schichten
aus Polyolefinen, insbesondere Polyäthylen und
dessen Copolymeren. Polyolefine zeichnen sich aus
35 durch hohe Wasserdampfbarriere und beim Polyäthylen

- durch gute Verschweißbarkeit. Nachteilig bei Polyolefinfolien sind zu geringe Barrierewirkung gegenüber Luftsauerstoff und die für viele Verwendungszwecke ungenügende Festigkeit. Beide Kunststoffe ergänzen sich deshalb vor allem als Verpackungsfolie für Lebensmittel in hervorragender Weise.
- 10 In einer ganz bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung besteht die erfindungsgemäße Folie deshalb aus mindestens einer Polyamidschicht der vorstehend angegebenen Zusammensetzung und mindestens einer Polyolefinschicht. Dabei ist es von besonderem Vorteil, daß die oben aufgezeigten positiven Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polyamidschicht auch in der Kombination mit Polyolefinen voll erhalten bleiben. So zeigt der Kurvenzug V im Diagramm 11, daß eine Polyamid-Polyäthylenverbundfolie aus einer Schicht aus linearem Co-Polyamid mit über 90 Gew.% ϵ -Caprolactam gemäß Kurve D des Diagramms 1 und einem Homo-Polyäthylen niedriger Dichte den für lineare Polyamide typischen Abfall der Schrumpffähigkeit bei höheren Reckgraden aufweist. Dagegen zeigen die Kurvenzüge Q, S und T bessere Schrumpfwerte und vor allem keine fallende Tendenz bei höherem Reckgrad. Dabei sind die Polyamidschichten der Folien der Kurven S und T wieder aus der besonders bevorzugten Dreierkombination aus linearem Polyamid, linearem Co-Polyamid und teilaromatischem Polyamid hergestellt.
- 15
20
25
30

Bevorzugt wird als Polyolefinschicht ein Polyolefin gewählt, das schon für sich allein eine hohe Schrumpf-

kraft besitzt und damit in Verbindung mit einer Polyamidschicht hoher Schrumpfkraft nach der Erfindung insgesamt eine ausgezeichnete Schrumpfkraft hat, wie sie beispielsweise und bevorzugt bei Tiefziehpackungen erforderlich sein kann.

Polyäthylen ist als zusätzliche Schicht zur erfindungsgemäßen Polyamidschicht deshalb ein besonders geeigneter Partner, weil ^{es} gute Verschweißbarkeit und -abhängig vom Schmelzindex - gute Schrumpfkraft erbringt - neben allen anderen vorbekannten guten Eigenschaften des Polyäthylens. Zweckmäßig werden, insbesondere um die Verschweißbarkeit zu verbessern und negative Auswirkungen auf die hervorragende Transparenz der Polyamidschicht zu vermeiden, für die Polyolefinschicht Äthylen-Copolymere oder deren Gemische eingesetzt. Hierzu gehören insbesondere auch solche Äthylen-Copolymere vom Typ der Ionomer-Harze, weil diese eine große Variationsbreite in ihrem Eigenschaftsspektrum aufweisen. So gibt es dabei Typen, die hohe Schrumpfkraft haben und gewählt werden, wenn diese gefordert ist und andere, die nur geringe Schrumpfkraft haben, falls das Füllgut keine hohen Schrumpfkräfte verträgt.

Sehr gut geeignet sind auch Polyolefinschichten aus einem Polyäthylentyp niederer Dichte, bevorzugt einer Dichte von weniger als $0,935 \text{ g/cm}^3$ und linearer Molekülstruktur, sogenannte linear low density polyethylene, weil sich Verbundfolien daraus durch gute Verschweißbarkeit, hohe mechanische Festigkeit und Schrumpfkraft auszeichnen.

Um die Verbundfolie dem jeweiligen Verwendungszweck optimal anpassen zu können, ist es vorteilhaft, die Polyolefinschicht aus Gemischen von Äthylen-Homo-Polymerisaten und Äthylen-Copolymerisaten herzustellen.

Die Schichten lassen sich in vorteilhafter Weise durch Koextrusion, und zwar sowohl nach dem Blas- als auch nach dem Flachfolie-Koextrusionsverfahren herstellen und zur Verbundfolie vereinigen, was den Vorteil eines einzigen Arbeitsschrittes hat. Ganz besonders vorteilhaft ist das Flachextrusionsverfahren, wenn Wert auf hohe Transparenz gelegt wird.

Man kann aber zweckmäßig die Schichten auch miteinander verkleben, insbesondere dann, wenn eine der Schichten vom Kunststoff her für die Koextrusion weniger geeignet ist. Für das Verkleben kommen die üblichen Klebstoffe, bevorzugt aus der Gruppe der Polyurethane in Betracht.

Der für eine Schrumpffähigkeit erforderliche Reckvorgang erfolgt bei einer Mehrschichtfolie nach der Erfindung vorzugsweise so, daß die Verbundfolie als solche verstreckt wird. Eine Verstreckung der Einzelschichten ist zwar möglich, aber arbeitsaufwendig und kommt nur in Einzelfällen in Betracht, beispielsweise bei durch Verkleben hergestellten Verbundfolien.

- Das bevorzugte gemeinsame Verstrecken erfolgt besonders auch dann, wenn die Verstreckung als Tiefziehvorgang erfolgt, wobei bei der Herstellung eines Tiefziehbehälters die durch den Tiefziehvorgang bewirkte biaxiale Verstreckung nur in den ausgeformten Bereichen der Verbundfolie erfolgt ist.
- 10 Für eine so durch Tiefziehen hergestellte Tiefziehverpackung ist natürlich nach Befüllen mit dem zu verpackenden Füllgut noch eine Deckelfolie erforderlich, die den Behälter an seiner Oberseite dicht abschließt. Diese Deckel- oder Verschlus-
- 15 folien sind allgemein von geringerer Schichtdicke als die zum Tiefziehen mittels Vakuum benutzten Unterfolien, da keinerlei Verformung unter Schichtverdünnung stattfindet. Man nimmt hierzu vorzugsweise Verbundfolien aus mindestens zwei Schichten,
- 20 wobei die dem vakuumgeformten Behälter zugewandte Seite aus einem Polyolefin besteht, das mit der Innenschicht des Behälters verschweißt werden kann. Die Außenschicht besteht in der Regel aus hoch-
- 25 ester- oder Polypropylen-Folien, Cellulosehydratfolien bzw. licht- und gasdichte Folien, wie Aluminiumfolien usw. Die Gaspermeationseigenschaften der Deckelfolie sollten denen der verformten Unterfolie entsprechen, damit die Gesamtpackung dem
- 30 Füllgut den nötigen Schutz vor Verderb bietet.

Nachfolgend werden zu den einzelnen Diagrammen die Legenden gegeben:

5

Diagramm 1: Abhängigkeit des Schrumpfverhaltens verschiedenartiger PA-Folien vom Reckgrad.

10 Kurve: Folie aus:

B Polyamid 6, Viskosität 4

C Copolyamid 69

15 D Copolyamid aus mehr als 90 Gew.%
ε-Caprolactam, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin und Isophthalsäure, die beiden letzteren Monomeren zusammen weniger als 10 Gew.%.
Reckung bei 60° C.

20

Diagramm 2: Schrumpf in Abhängigkeit vom Reckgrad und von der Mischrezeptur.

25 Bei den Folien handelt es sich um solche aus einem Gemisch mit verschiedenen prozentualen Zusammensetzungen aus den Polyamiden PA 6 und Polyhexamethylenisophthalamid.

Kurve:

30 E 1 Reckgrad 1 : 1,5
E 2 " 1 : 2,0
E 3 " 1 : 2,5
E 4 " 1 : 2,75
E 5 " 1 : 3,0

Reckung bei 60° C.

Diagramm 3: Reckkraft in Abhängigkeit vom Reckgrad und von der Mischrezeptur.

5 Die Folien haben die Zusammensetzung derjenigen von Diagramm 2.

Kurve:

	E 6	Reckgrad 1 : 1,5
	E 7	" 1 : 2,0
10	E 8	" 1 : 2,5
	E 9	" 1 : 2,75
	E 10	" 1 : 3,0

Reckung bei 60° C.

15

Diagramm 4: Abhängigkeit des Schrumpfs verschiedener PA-Folien vom Reckgrad.

Kurve:

20	A 60	75 % Polyhexamethylenisophthalamid 25 % Polyamid 6, Viskosität 4
	B	Polyamid 6, Viskosität 4
	F	50 % PA 6, Visk. 4 50 % PA aus Polyhexamethylenisophthalamid
25	G 60	75 % PA 6, Visk. 4 25 % PA aus Polyhexamethylenisophthalamid
	H	90 % PA 6, Visk. 3,5 10 % PA aus Polyhexamethylenisophthalamid
30	J	Polyhexamethylenisophthalamid
	K	Polytrimethylhexamethylenterephthalamid.

Reckung bei 60° C.

Diagramm 5: Abhängigkeit der Reckkräfte verschiedenartiger PA-Folien vom Reckgrad.

5 Kurve:

A 1 75 % Polyhexamethylensiophthalamid
25 % Polyamid 6, Visk. 4

B 1 Polyamid 6, Visk. 4

F 1 50 % PA 6, Visk. 4

10 50 % Polyhexamethylenisophthalamid

G 1 75 % PA 6, Visk. 4

25 % Polyhexamethylenisophthalamid

H 1 90 % PA 6, Visk. 3,5

10 % Polyhexamethylenisophthalamid

15 J 1 Polyhexamethylenisophthalamid

K 1 Polytrimethylhexamethylenterephthal-
amid.

Reckung bei 60° C.

20

Diagramm 6: Abhängigkeit des Schrumpfverhaltens vom Reckgrad und von der Schrumpftemperatur.

Bei der Folie handelt es sich um eine

25 solche aus einem Gemisch von

75 % Polyhexamethylenisophthalamid und

25 % PA 6, Visk. 4.

Kurve:

A 60 Reckung bei 60°C

30 A 90 " bei 90°C

A 120 " bei 120°C

Diagramm 7: Abhängigkeit der Reckkraft vom Reckgrad und von der Recktemperatur.

5 Die Folie entspricht der des Diagramms 6.

Kurve:

A 60-1 Reckung bei 60°C

A 90-1 " bei 90°C

10 A 120-1 " bei 120°C

Diagramm 8: Abhängigkeit des Schrumpfverhaltens vom Reckgrad und von der Recktemperatur.

15

Bei der Folie handelt es sich um eine solche aus einem Gemisch von 50 Gew.% Polyhexymethylenisophthalamid und 50 Gew.% eines Copolyamids aus mehr als 90 Gew.%

20

ε-Caprolactam, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethyl-Cyclohexylamin und Isophthalsäure.

Kurve:

L 60 Reckung bei 60°C

L 90 " bei 90°C

25 L 120 " bei 120°C

Diagramm 9: Abhängigkeit der Reckkraft vom Reckgrad und von der Recktemperatur.

30 Die Folie entspricht der des Diagramms 8.

Kurve:

L 60-1 Reckung bei 60°C

L 90-1 " bei 90°C

L 120-1 " bei 120°C

Diagramm 10: Abhängigkeit des Schrumpfverhaltens
einer Polyamid/Äthylen-Vinylacetat-
5 Copolymer-Folie vom Reckgrad.

Die Folie besteht aus einer Polyamid-
schicht hergestellt aus einem Gemisch
von

75 Gew.% PA 6 und

10 25 Gew.% Polyhexamethylenisophthal-
amid

und einer Polyäthylenschicht eines
Copolymerisats aus Äthylen und Vinyl-
acetat (3 Gew.%)

15 Reckung bei 60° C.

20

25

30

Diagramm 11: Abhängigkeit des Schrumpfverhaltens
verschiedenartiger PA/PE-Folien mit
einer Haftvermittler-Zwischenschicht
aus Ionomerharz vom Reckgrad.

Reckung bei 60° C.

Es handelt sich um koextrudierte PA/PE-
Verbundfolien, wobei bei allen Folien

die PE-Schicht aus einem Homo-Poly-
äthylen der Dichte 0,922 g/cm³ besteht
und dem Schmelzindex von 0,85 g/10 Min.

Die einzelnen Schichten der Folien haben
eine Dicke von

PA 45 - 55 µm

Haftvermittler 15 µm

PE 80 - 90 µm.

Die Polyamidschichten haben folgende
Zusammensetzungen:

20 Kurve:

Q 80 Gew.% PA 66
20 Gew.% Polyhexamethylenisophthalamid

S 50 Gew.% PA 66
25 Gew.% Polyhexamethylenisophthalamid

25 25 Gew.% Copolymer aus mehr als
90 Gew.% ε-Caprolactam,
3-Aminomethyl-3,5,5-Trimethyl-
cyclohexylamin und Isophthal-
säure

30 T 50 Gew.% PA 66
25 Gew.% Copolyamid 6/66
25 Gew.% Polyhexamethylenisophthalamid

V Copolymer aus mehr als
90 Gew.% ε-Caprolactam

35 3-Aminomethyl-3,5,5-Trimethylcyclo-
hexylamin und Isophthalsäure

Diagramm 12: Abhängigkeit des Schrumpfverhaltens
einer PA-Folie vom Reckgrad.

5 Die Folie besteht aus einer Mischung
von

60 Gew.% Polyhexamethylenadipamid
(PA 66)

10 40 Gew.% einer Mischung aus überwiegend
Polyhexamethylenisophthalamid
und Anteilen kugelförmiger
Teilchen von eingemischtem
Polybutadien.

15 Reckung bei 60° C.

Buchstabe R am Ende einiger Kurvenzüge bedeutet
"Riß", d.h. bei der Reckung ist bei diesem Reckgrad
die Folienprobe gerissen.

20

Nachfolgend wird die Erfindung an Hand von Beispielen, die vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung betreffen, näher erläutert.

5 Beispiel 1

entspricht der Folie gemäß Diagramm 8 und 9.
Die Folie wird hergestellt durch Vermischen von
50 Gew.% eines Copolyamids aus ϵ -Caprolactam,
3-Aminomethyl-3,5,5-Trimethylcyclohexylamin und
10 Isophthalsäure, bei einem Gehalt an ϵ -Caprolactam
von über 90%, einem Schmelzpunkt von 214 bis 217°C
und einer Rohdichte von 1,1 g/cm³ nach DIN 53479
und 50 Gew.% eines aus Hexamethyldiamin und
Isophthalsäure (= Polyhexamethylenisophthalamid)
15 hergestellten teilaromatischen Polyamids mit einer
Schmelztemperatur von ca. 180°C und einer Rohdichte
von 1,19 g/cm³.
Die beiden Granulate werden auf einem handelsübli-
chen Taumel-Mischer miteinander vermischt und einem
20 in der Praxis üblichen, für die Verarbeitung von
Polyamidgranulaten geeigneten Extruder mit Breit-
schlitzdüse, Kühlwalzen und Wickler zu einer Flach-
folie mit einer Dicke von 0,060 mm \pm 10% verarbeitet.
Die Folie ist relativ biegesteif und hat ein glas-
25 klares Aussehen und wird anschließend verstreckt.

Zur Ermittlung der Reck- und Schrumpfbarkeit der
Folie wird folgendermaßen verfahren:

Ein Folienabschnitt wird im Normklima 23°C/50% rela-
30 tive Feuchtigkeit während 48 Std. frei gelagert, um
einen Gleichgewichtszustand zwischen der Umgebungs-
feuchtigkeit und der Feuchtigkeit der Folie herbei-
zuführen. Danach werden aus der Folie in Längsrich-
tung, d.h. in Extrusionsrichtung, Prüfstreifen von
35 15 mm Breite geschnitten. In einer Zugprüfmaschine

nach DIN 51221 wird je ein Prüfstreifen mit einer Strichmarkierung entsprechend der Einspannlänge von 50,0 mm versehen in den Klemmen befestigt und
5 für ca. 20 sec mit einem Warmluftstrom von 60°C, bzw. 90°C, bzw. 120°C erwärmt. Verwendet wurde ein Warmluftgebläse mit stufenlos einstellbarer Temperatur, wobei die jeweilige Behandlungstemperatur durch Messen des Warmluftstroms in 20 mm Abstand
10 vom Düsenende bis zur Temperaturkonstanz eingeregelt wurde. Der gleiche Abstand wurde beim Erwärmungsvorgang des Prüfstreifens in der Zugprüfmaschine verwendet. Nach der Vorwärmzeit wird die Probe unter gleichmäßigem Umfächeln mit Warmluft
15 (Auf- und Abwärtsbewegung längs der Probe) von einer Seite weiter unter Wärmezufuhr gehalten, während die untere Klemme der Zugprüfmaschine mit einem Vorschub von 100 mm/Min. gleichmäßig abwärts bewegt wird. Nach abgestuften Reckgraden (das ist
20 das Verhältnis der bleibenden Endlänge zwischen den Markierungen zur Anfangslänge) wird jeweils ein Folienstreifen bis zu einer vorgegebenen Reckstrecke einachsrig gereckt. Die max. Reckkraft zum Ende des Reckvorgangs wird an der Kraftmeßeinrichtung der
25 Zugprüfmaschine abgelesen.

Nach Ausgleich elastischer Dehnungen durch plane, freie Lagerung der Prüfstreifen während mindestens 15 Min. im Normklima, werden die neuen Abstände der
30 Meßmarken mit einem in 1 mm Einteilung unterteilten Maßstab gemessen und als Endlängen bestimmt. Danach erhalten die Streifen je ein zusätzliches Gewicht von 0,2 g, befestigt am unteren Ende zur Ermöglichung eines einwandfreien Eintauchens in
35 ein Flüssigkeitsbad. Während 5 sec wird jeder

- Streifen durch rasches Eintauchen in ein Wasserbad von $95 \pm 1^\circ\text{C}$ einer Wärmebehandlung ausgesetzt.
- 5 Dabei tritt in Abhängigkeit von dem jeweiligen Reckgrad eine bestimmte Schrumpfung der Streifenlänge auf. Die neue, durch Schrumpfung verkleinerte Länge wird gemessen. Die Längenänderung zwischen gereckter Länge und Restlänge nach dem Wärme-
- 10 schrumpfung-Vorgang wird als prozentualer Schrumpfung berechnet.

- Die Ergebnisse der Schrumpfungswerte bei den jeweiligen Temperaturen sind dem Diagramm 8, die Werte
- 15 der Reckkräfte sind dem Diagramm 9 zu entnehmen. Man erzielt außerordentlich hohe Schrumpfungswerte in dem Recktemperaturbereich von 60 bis 90°C , während bei 120°C schon ein deutlicher Abfall zu beobachten ist.

20

Vergleichsbeispiele:

Als Vergleichsbeispiele werden zwei handelsübliche PA-Folien aus

- a) linearem Polyamid = Polyamid 6
- 25 b) linearem Copolyamid, bestehend aus
ε-Caprolactam, 3-Aminomethyl-3,5,5-Trimethylcyclohexalamin und Isophthalsäure, wobei letzterer Anteil lediglich zu 2,6 Gew.% enthalten ist, nach gleichem Verfahren hergestellt und im ein-
- 30 achsigen Reckversuch mit anschließender Schrumpfungsprüfung untersucht, wie in Beispiel 1 beschrieben.

Das Reck- und Schrumpfverhalten von Folie gemäß a) mit einer Schichtdicke von im Mittel $68 \mu\text{m}$ zeigt Kurvenzug B von Diagramm 4.

Das Reck- und Schrumpfverhalten von Folie gemäß b) mit einer Schichtdicke von 82 μm im Mittel zeigt Kurvenzug D von Diagramm 1. Man erkennt in beiden Fällen eine fallende Tendenz der Kurven. Das bedeutet, daß mit zunehmender Verstreckung der Schrumpfwerte auf niedrigem Niveau. Der Wert von 30 % wird nur von Folie gemäß b) kurzzeitig überschritten, während eine Folie gemäß Beispiel 1 schon bei einem Reckgrad von ca. 1,8 die Linie für 50 % Schrumpf überschreitet (siehe Kurvenzüge L 60 und L 90 in Diagramm 8).

Zugleich ist der Kurvenzug D in Diagramm 1 ein Beweis für die Einordnung des Produktes Copolyamid aus ϵ -Caprolactam, 3-Aminomethyl-3,5,5-Trimethylcyclohexalamin und Isophthalsäure, wobei letzterer Anteil lediglich zu 2,6 Gew.% enthalten ist, als lineares Copolyamid, auch wenn ein geringfügiger Anteil an einem aromatischen Baustein enthalten ist (2,6 Gew.% Isophthalsäure). Selbst ein Anteil von 10 Gew.% teilaromatischem PA zu 90 Gew.% PA 6 verleiht der daraus hergestellten Folie noch nicht die gute Reck-/Schrumpf-Charakteristik mit ansteigender Kurve, wie der Kurvenzug H in Diagramm 4 zeigt.

Beispiel 2

entspricht der Folie der Kurve G 1, bzw. G 60 der Diagramme 4 und 5.

75% Polyamid 6-Granulat mit der relativen Lösungsviskosität 4,0 nach DIN 53724, einer Schmelztemperatur von 217 bis 221°C und der Rohdichte von 1,12 bis 1,14 g/cm^3 nach

DIN 53479 wird in der unter Beispiel 1 beschriebenen Weise vermischt mit

- 5 25% Polyamid aus Hexamethylendiamin und Isophthalsäure mit den im Beispiel 1 näher angegebenen Daten. Diese Mischung wird zu einer Folie verarbeitet, wie in Beispiel 1 beschrieben. Auch hier beträgt die Foliendicke $0,060 \text{ mm} \pm 10\%$. Die Folie
10 hat ein hochtransparentes, glasklares Aussehen. Die Biegesteifigkeit ist etwas höher als die der in Beispiel 1 beschriebenen Folie.

- Die Folie wird weiter behandelt nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Labor-, Reck- und Schrumpfverfahren. Die Schrumpfwerte in Abhängigkeit vom
- 15

20

25

30

Reckgrad ergeben sich aus Kurve G 60, bzw. G 1 der Diagramme 4 und 5.

Beispiel 3

5 entspricht der Folie des Diagramms 6. und 7.

Zu 25 Gew.% Polyamid 6-Granulat, wie unter Beispiel 2 beschrieben, werden in der bereits angegebenen Weise

10 75 Gew.% Polyamid aus Hexamethalendiamin und Isophthalsäure, wie in den Beispielen 1 und 2 beschrieben, zugemischt.

15 Aus diesem Granulatgemisch wird nach dem bereits beschriebenen Verfahren eine Folie mit der Dicke von 0,060 mm \pm 10% hergestellt, die ein hochtransparentes, glasklares Aussehen hat, während die Biegesteifigkeit höher ist als die der Folien gemäß der Beispiele 1 und 2.

20 Die meßtechnische Auswertung dieser Folie gemäß obenstehender Beschreibung führt bezüglich der Schrumpfwerte zu den im Diagramm 6 beschriebenen Kurvenzügen, die zugehörigen Reckkräfte sind als Kurvenzüge in dem Diagramm 7 enthalten.

25

Beispiel 4

betrifft die Herstellung einer Verbundfolie, die durch Tiefziehen gereckt wird und die Herstellung einer Verpackung daraus.

30

Eine Polyamidfolie gemäß Beispiel 1 wird auf einer üblichen Folienkaschieranlage mit einem in Äthylacetat gelösten Polyurethanklebstoff (Polyester/Polyol+Hexamethylendiisocyanat) gleichmäßig beschichtet, so daß eine Trockensubstanzmenge von

35

2,6 g/m² nach Abdunsten des Lösemittels erhalten wurde.

5 Gegen diese klebstoffbeschichtete Seite wurde eine Äthylen-Vinylacetat-Copolymerfolie - mit der Koronavorbehandelten Seite zur Klebstoffschicht gerichtet - kaschiert durch Anpressen im Kaschierwalzwerk mit einer Walzentemperatur von 75°C und anschließender Aushärtung während 10 Tagen bei
10 Raumtemperatur. Dabei wurde eine feste Verbindung zwischen den Schichten hergestellt mit einer Schälfestigkeit im Abschälwinkel von 180 Grad von 220 cN/10 mm Folienbreite.

15 Die Äthylen-Vinylacetat-Copolymerfolie wurde hergestellt aus einem Granulat mit einem Schmelzindex von 0,8 g/10 Min. bei 190/2,16 gemäß DIN 53735, einer Rohdichte von 0,928 g/cm³ und einem Vinylacetat-Gehalt von 5% und in einer mittleren Dicke
20 von 0,120 mm auf einer üblichen Blasfolienanlage.

Nach dem Blasvorgang, Abkühlen und Flachlegen des Schlauches wurde dieser einer Korona-Behandlung unterzogen, danach in zwei Einzelbahnen in üblicher Weise aufgeteilt und der Kaschieranlage zugeführt zwecks Verarbeitung in der beschriebenen Weise.
25

Die vorbeschriebene Polyamid/Äthylen-Vinylacetat-Copolymerverbundfolie wird auf eine Bahnbreite
30 von 431 mm auf einer üblichen Rollenschneid-Maschine geschnitten und zu einer Folienrolle von 100 lfdm. aufgewickelt.

Herstellung der tiefgezogenen Verpackung:
35 Auf einer Vakuumtiefziehmaschine, die üblich zur

Verpackung von Lebensmitteln, wie Stückwurst, Schinken usw. Verwendung findet, wurde die Folie mit einer Wärmeplatten-Temperatur von 90°C erwärmt, unter Vakuumeinwirkung auf der Unterseite einer Vakuumform infolge des Differenzdrucks zum atmosphärischen Luftdruck verformt. Dabei lag die Polyamidseite nach unten. Das Werkzeug war als Doppelwerkzeug mit den Maßen jeder Einzelform von 225 mm (Länge parallel zur Laufrichtung) x 180 mm (Breite) x 40 mm (Tiefe) ^{ausgebildet}. Die Taktzahl betrug 5 min⁻¹. Als Füllgut dienten Fleischwürste mit Darm in den Abmessungen Länge ca. 200 mm, Durchmesser ca. 30 mm, Anzahl: 5 Würste parallel nebeneinander in Längsrichtung.

Als Deckelfolie diente eine Verbundfolie aus 0,040 mm dicker Folie aus Polyamid 6 und ^{einer} 0,025 mm dicken Innenschicht aus einem speziell behandelten Polyäthylen, das ein leichtes Öffnen der Packung ermöglicht. Vor der Schweißstation wurde die Deckelfolie auf die ausgeformte und befüllte Unterfolie aufgebracht, wobei beide PE-Seiten der Verbundfolie in Kontakt miteinander gebracht wurden. Das gitterförmig gestaltete Schweißwerkzeug hatte eine Temperatur von 140°C und wurde auf die Folie gepreßt, die durch ein entsprechend geformtes Gegenwerkzeug abgestützt wurde. Das Verschweißen geschah unter gleichzeitigem Evakuieren des Packungsinnenraums. Hinter der Schweißstation war die Maschine zusätzlich mit einer Schrumpfeinrichtung ausgerüstet, bestehend aus einer mit Heißluft von ca. 140°C gefüllten Hohlkammer, die um das ausgeformte Unter-
teil im Maschinentakt durch Anheben gegen eine

Führungsplatte oberhalb der Deckelfolie gebracht wurde. Die Folie legte sich eng und faltenfrei um
5 das Füllgut herum, das Austreten von Saft aus dem Füllgut wurde durch das stramme Umschließen völlig verhindert. Die Schweißnaht blieb auch nach dem Schrumpfvorgang faltenfrei.

10 Beispiel 5

Eine Polyamidfolie gemäß Beispiel 2 wird kaschiert wie in Beispiel 4 beschrieben, mit einer Folie aus dem gleichen Äthylen-Vinylacetat-Copolymergranulat, wie unter Beispiel 4, hier jedoch in der
15 Foliendicke von 0,060 mm.

Das Reck- und Schrumpf-Verhalten der so gewonnenen Polyamid-Äthylen-Vinylacetat-Copolymer-Verbundfolie wurde im Labor getestet unter Bedingungen wie die
20 Folie im Beispiel 1.

Die Ergebnisse der Schrumpfwerte sind dem Kurvenzug in Diagramm 10 zu entnehmen.

25 Beispiel 6

beschreibt die Herstellung einer coextrudierten Verbundfolie. Eine Polyamid/Polyolefin-Verbundfolie wird hergestellt durch Co-Extrusion im Blasverfahren.

30

Die Co-Extrusions-Blasanlage besteht aus einem Extruder 1 für die Polyamid-Schicht, einem Ein-Schnecken-Extruder mit 60 mm Schneckendurchmesser, Schneckenlänge 27 D, 3-Zonen-Schnecke

mit Mischteil in der Metering-Zone,

5 einem Extruder 2 für^{die} Haftvermittlerschicht, einem Ein-Schnecken-Extruder mit 30 mm Schneckendurchmesser vom Schnellläufer-Typ mit adia/batischer Fahrweise;

10 einem Extruder 3 für^{die} Polyolefinschicht, einem Ein-Schnecken-Extruder mit 60 mm Schneckendurchmesser, genuteter und gekühlter Einzugsbuchse und einer Schneckenlänge 270 und einem Mischteil in der Meteringzone.

15

Zur Herstellung der nachfolgend beschriebenen Folie auf der oben beschriebenen 3-Schichten-Coextrusions-Folienanlage wird in folgender Weise verfahren:

20 Im Extruder 1 werden
60 Gew.-Teile lineares Copolyamid aus
85 Gew.% ϵ -Caprolactam
15 Gew.% Polyamid aus Hexamethyldiamin und
Adipinsäure
25 40 Gew.-Teile teilaromatisches Polyamid aus
Isophthalsäure und Hexamethyldiamin vom
Schmelzpunkt ca. 180° C (Kofler-Methode)
und einer Dichte (DIN 53 479) von 1,185 g/cm³.
intensiv als Granulate gemischt und bei einer Dreh-
30 zahl von 52 Min⁻¹ und Temperaturen von 240° C im
Schneckenzyylinder^{und} in den Flanschteilen als Schmelze
dem 3-Schicht-Blaskopf zugeführt.

Im Extruder 2 wird der Haftvermittler aus Ionomerharz (Handelsname Surlyn A 1705 von Du Pont mit

5 Zink als Kation) mit einer Drehzahl 80 Min^{-1} und einer Zylinder- und Flanschttemperatur von 210° C geschmolzen und als mittlere Schicht in den 3-Schicht-Blaskopf gepreßt.

10 Im Extruder 3 wird nach dem Hochdruckverfahren hergestelltes LD-PE einer Dichte von $0,922 \text{ g/cm}^3$ und einem Schmelzindex $0,85 \text{ g/10 Min}$ (Handelsname Stamylen 3720 X (DSM, NL-Zeist) bei einer Drehzahl 44 Min^{-1} und einer Zylinder- und Flanschttemperatur von 180° C als Innenschicht extrudiert.

15 Der von allen 3 Produktschmelzen gespeiste 3-Schicht-Blaskopf mit 300 mm Ringspalt Durchmesser und Spaltweite 1,2 mm hatte eine Temperatur von 260° C .

20 Die Gesamtdicke wurde zu 0,160 mm ermittelt. Davon entfielen auf die Polyamidschicht 0,055 mm, auf die Haftvermittler-Schicht 0,015 mm und auf die Polyäthylen-Schicht 0,090 mm.

25 Die in einem Aufblasverhältnis von $B = 1,8 : 1$ hergestellte Folie wurde in Einzelbahnen geschnitten und aufgewickelt. Die Folie hatte eine sehr gute Transparenz.

30 Die gemäß Beispiel 1 gereckten Teststreifen ergaben bei der in Beispiel 1 genannten Schrumpfung bei

	einem Reckgrad von	einen Schrumpf von (in %)
	2,0	44
5	2,5	49,5
	3,0	54.

Damit ist diese Folie vorzüglich geeignet für eine Schrumpfverpackung.

10

Beispiel 7

beschreibt die Herstellung einer weiteren coextrudierten Verbundfolie, die durch Tiefziehen gereckt wird.

15

Über 3-schichtige-Blasfolien-Coextrusion, wie im Beispiel 6 beschrieben, wird eine Folie aus

- I. Polyamid mit einer Schichtdicke von 35 μm
- 20 II. Ionomerharz wie im Beispiel 6 als Haftvermittler mit einer Schichtdicke von 15 μm und
- III. Polyäthylen wie im Beispiel 6 mit einer Schichtdicke von 96 μm

hergestellt.

25

Die Polyamidschicht I. besteht aus einer Mischung von

- 50 Gew.% Polyamid 66
- 25 Gew.% Co-Polyamid 6/66
- 30 25 Gew.% Polyhexamethylenisophthalamid

Diese Bestandteile werden durch intensive Vermischung der Granulate vor der Extrusion und Homogenisierung der Schmelze in einem Extruder mit Mischzonen-Schnecke zu einer homogenen Polyamidschicht extrudiert.

Bei dem Polyamid-Extruder wird die Zylindertemperatur auf 280° C angehoben und die Blaskopf-
5 temperatur auf 270° C eingestellt. Alle übrigen Parameter entsprechen den in Beispiel 6 angegebenen.

Die so hergestellte Folie wird als Einzelfolie in
10 431 mm Breite geschnitten und auf einer Vakuumformmaschine gemäß Beispiel 4 mit den gleichen Parametern bei einer Taktzahl von 4 und 8 pro Min verarbeitet. Die erhaltene Verbesserung zeigt sich darin, daß auch bei der hohen Taktzahl unter An-
15 hebung der Schweißtemperatur keinerlei Störungen des Tiefziehvorganges beobachtet werden.

Die koextrudierte Verbundfolie des Beispiels 7 entspricht dem Kurvenzug T aus Diagramm 11. Die
20 dort dargestellte St-reifen-Reckung steht damit in guter Übereinstimmung mit der beschriebenen Reckung durch Tiefziehen.

Es hat sich generell gezeigt, daß der einachsige
25 Reckversuch im bevorzugten Temperaturbereich von 60 - 90°C an Streifen, die sowohl in Längs- als auch in Querrichtung zur Folienlaufrichtung herausgeschnitten wurden, eine sichere Aussage auf das Schrumpfverhalten tiefgezogener Packungen
30 erlaubt. Insbesondere bei Schrumpfmesswerten aus einachsigen Reckungen, die 35 bzw. 40 % erreichen oder überschreiten, sind gute Ergebnisse bezügl. des Schrumpfverhaltens bei Tiefziehpackungen die Regel.

Bei einem weiteren Tiefziehversuch wurden aus der coextrudierten PA/PE-Verbundfolie gemäß diesem
5 Beispiel auf einer Tiefziehmaschine - bekannt unter dem Handelsnamen "Multivac R 5000" - Folienmulden geformt. Es handelte sich bei den Tiefziehformen um ein sogenanntes Vierfach-Werkzeug, das aus 4 rechteckigen Formkammern gleicher Abmessungen be-
10 steht.

Die 4 Formkammern liegen auf einer Höhe nebeneinander, wobei die Längsseiten parallel zueinander und in Arbeitsrichtung der Maschine angeordnet sind.
15 Die Abmessungen der einzelnen Formkammern betrugen: Länge 135 mm, Breite 85 mm, Tiefe 50 mm, wobei die Ecken und Kanten des Formbodens üblicherweise abgerundet ausgeführt waren.

20 Die Wärmeplatten-Temperatur für den Tiefziehvorgang betrug 92°C, die Arbeitsgeschwindigkeit lag bei 7 Takten/Min. Die Folienbreite betrug 420 mm.

Die unter Vakuumeinwirkung geformten Folienmulden
25 wurden meßtechnisch wie folgt untersucht:
Folienstreifen von 15 mm Breite wurden aus den Folienmulden herausgeschnitten in den Positionen L und Q. L bedeutet einen Verlauf des Streifens in Längsrichtung der Folienmulde, angefangen vom unverformten Randstück von ca. 10 mm Länge bis etwa
30 in die Mitte des Muldenbodens, wobei die längs- laufende Mittellinie der Mulde mit der Mittellinie der Längsrichtung des Streifens zusammenfällt. Die Gesamtlänge der Streifen betrug ca. 120 mm, wobei

im Abstand von 25 mm, gemessen von der Grenzlinie zwischen verformtem und unverformtem Bereich eine
5 1. Meßmarke und im Abstand von 70 mm von der 1. Meßmarke eine 2. Meßmarke angebracht wurde. Zwischen den beiden Meßmarken war der Bereich der stärksten Verformung, und damit auch der stärksten Orientierung eingeschlossen.

10

Ferner wurde durch einen mechanischen Dickenmeß-Taster mit Skalenteilung von 1 mm als kleinster ablesbarer Dickeneinheit die geringste Foliendicke im Bereich der Verformung zwischen den beiden Meß-
15 marken bestimmt zu 30 μ m. Die gemessenen Teilstücke des unverformten Randes hatten eine Dicke von 142 bis 145 μ m. Zur Bestimmung des Schrumpfs dieser Streifen wurde ein auf $95 \pm 1^\circ\text{C}$ eingestelltes Wasserbad verwendet.

20

Die Streifen wurden an einem Ende außerhalb der Meßmarken mit einem Gewicht von 0,2 g versehen, um das vertikale Eintauchen des Folienstreifens zu erleichtern. Das andere Ende wurde mit einer Pin-
25 zette erfaßt, wobei der Folienstreifen, vertikal nach unten hängend durch rasches Eintauchen in das Bad und einer Verweilzeit von 5 sek, sowie ebenso rascher Herausnahme einer Wärmeschrumpfung unterzogen wurde.

30

Der neue verkleinerte Abstand der Meßmarken wurde nach Abkühlen und Abtrocknen des Streifens mit einem Maßstab von 1 mm-Teilung bestimmt. Im Mittel ergab sich eine Schrumpfung von 21 %, bezogen auf

die Ausgangslänge von 70 mm.

- 5 In entsprechender Weise wurde bei der Position Q die Schrumpfung in Querrichtung bestimmt. Die Lage dieser Streifen fiel jeweils zusammen mit der quer zur Folienbahn verlaufenden Mittellinie, die die Breitseiten der Mulde miteinander verbindet. Die
10 Gesamtlänge der Streifen betrug ca. 100 mm, davon entfielen auf das unverformte Randstück wieder 10 mm, die 1. Meßmarke lag im Abstand von 20 mm von der Grenzlinie der Verformung, die 2. Meßmarke wiederum im Abstand von 70 mm von der 1. Meßmarke. Die
15 dünnste Stelle wurde im Mittel zu 36 μm ermittelt. Die in der bereits angegebenen Weise durchgeführte Schrumpfmessung ergab 24 %.

- Im Vergleich dazu wurde eine ebenfalls über Co-
20 Extrusion hergestellte Folie mit einer PA-Schicht nach dem Stand der Technik, die identisch ist mit der in Diagramm 11 Kurvenzug V beschriebenen Folie, in gleicher Weise tiefgezogen und geprüft.

- 25 Die dünnste Stelle in Position L betrug 16 μm bei 140 - 144 μm Dicke der unverformten Folie. Die Schrumpfung betrug 17 %. In Position Q wurde die dünnste Stelle zu 29 μm bestimmt, die Schrumpfung betrug im Mittel 14 %.

30

Es zeigt sich, daß eine dem Stand der Technik entsprechende PA-Schicht aus linearem Copolyamid sowohl dünnere Stellen in der Folienmulde ergibt als

auch deutlich geringere Schrumpfwerte. Die dünne-
ren Folienbereiche können infolge geringerer Sperr-
5 wirkung gegenüber eindiffundierendem Sauerstoff
zum vorzeitigen Verderb von Lebensmitteln führen.

Die Schrumpfwerte aus diesen Messungen haben nur in
ihrer Relation zueinander Bedeutung. Sie haben keine
10 absolute Aussagekraft bezüglich der Meßwerte im
Vergleich zu den einachsigen Reck-/Schrumpfmessungen,
da hier sowohl eine biaxiale Reckung vorliegt, als
auch eine enge Staffelung differenter Reckgrade
nebeneinander gegeben ist, bedingt durch den Tief-
15 ziehvorgang, die Formgeometrie usw.

Die Schrumpfmessung an Streifen aus Tiefziehpackungen
zeigt aber sehr deutlich, daß die erfindungsgemäßen
Folien zu höheren Schrumpfwerten bei völlig gleichen
20 Reck-Parametern führen als eine Folie, die dem Stand
der Technik entspricht.

Beispiel 8

entspricht der Folie gemäß Diagramm 12. Die Folie
25 wird hergestellt aus einem Gemisch von
60 Gew.% Polyhexamethylenadipamid, bestehend aus
40 Gew.% Polyhexamethylenisophthalamid und
Anteilen kugelförmiger Teilchen von ein-
komponndiertem Polybutadien
30 unter dem Handelsnamen Durethan VP KL
1-2311 der Firma Bayer AG

nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Flachfolien-
Extrusionsverfahren. Man erhält eine Folie mit
einer leichten Trübung, die aber wegen der anderen

vorzüglichen Eigenschaften, wie hohe Flexibilität, trockene Oberfläche, relativ niedrige Reck-
5 kräfte für bestimmte Anwendungsfälle in Kauf genommen werden kann.

Das Reck- und Schrumpfverhalten dieser Folie zeigt das Diagramm 12, in dem stetig steigende Schrumpf-
10 Beträge in Prozent der Ausgangslänge mit steigendem Reckgrad erkennbar sind. Die Beurteilung der Reck- und Schrumpfbareit erfolgt durch einachsige Reckung bei 60°C an Prüfstreifen gemäß Beispiel 1.

15

Zur Bestimmung der Schrumpfkraft an verschiedenen Polyamid-Äthylen-Vinylacetat-Copolymer-Verbund-
folien wurden folgende Folien hergestellt:

20 Beispiel 9

Eine Flachfolie mit einer Schichtdicke von im Mittel 60 µm wurde hergestellt durch Vermischen von

75 Gew.% Polyamid 6

25 25 Gew.% Polyhexamethylenisophthalamid

mit den in Beispiel 2 genannten Rohstoff-Daten.

Die Folie wird hergestellt auf der in Beispiel 1 beschriebenen Flachfolien-Extrusionsanlage. Gegen
30 diese Polyamidfolie wird eine Folie aus Äthylen-Vinylacetat-Copolymer mit 35 Gew.% Vinylacetat von 120 µm Foliendicke mit Klebstoff kaschiert, wie in Beispiel 4 beschrieben. Die Äthylen-Vinylacetat-Copolymer-Folie hatte einen Schmelzindex von

0,8 - 1,0 g/10 min bei 190°C/2,16 bar gemäß DIN 53735 und eine Rohdichte von 0,926 g/cm³.

5

Nach Aushärtung des Kaschierklebers werden aus der Folie Prüfstreifen von 15 mm Breite in Längsrichtung der Folie geschnitten. Diese Prüfstreifen werden nach Klimatisierung wie in Beispiel 1 auf einer Zugprüfmaschine bei 60°C einachsig gereckt, und zwar mit einer Reckgeschwindigkeit von 250 mm/min. Alle anderen Bedingungen entsprechen denen des Beispiels 1. Die Streifen werden bei einem konstanten Reckgrad von 2,0 bis 2,1 verstreckt, um den Parameter "Schrumpfkraft" variieren zu können.

Nach mindestens 15 Minuten Lagerung der Proben nach der Reckung werden während des Schrumpfvorgangs im Wasserbad bei $95 \pm 1^\circ\text{C}$ in einer genügend großen Folienschlaufe der Prüfstreifen an das untere Ende der Streifen und außerhalb des markierten gereckten Abschnitts Gewichte angehängt. Um zu den tatsächlichen Zugkräften zu gelangen, wird eine Auftriebskorrektur der Stahlgewichte in Wasser vorgenommen.

Die Streifen mit den angehängten Gewichten werden unter Vermeidung ruckartiger Beschleunigungen während des Eintauch- und Entnahmevorgangs in das Wasserbad bzw. aus dem Wasserbad während 5 sek. der Wärme ausgesetzt. Dabei wirkt die jeweilige Zugkraft der Kraft entgegen, die bei dem Schrumpfvorgang in dem Folienstreifen wirksam wird.

- In der nachfolgenden Werttabelle sind die einwirkenden Zugkräfte als indirekte Beschreibung der mechanischen Schrumpfspannung als "Zugkraft während der Schrumpfung" bezeichnet, wobei die Dimension cN/10 mm Streifenbreite ist. Der dazu angegebene Schrumpfwert in Prozent zeigt an, welcher Schrumpfweg, bezogen auf die Anfangslänge gleich 100 %, unter der einwirkenden Zugkraft noch zurückgelegt werden kann.

	Zugkraft während der Schrumpfung [cN/10mm]	Schrumpf [%]
	100	30
15	200	23
	300	16

Beispiel 10

- 20 Eine weitere erfindungsgemäße Folie wird hergestellt aus
- 80 Gew.% Polyamid 66
(Polyhexamethylenadipamid)
- 20 Gew.% Polytrimethylhexamethylenterephthalamid
(Handelsname Trogamid T)
- 25 als Flachfolie mit einer Schichtdicke von im Mittel 60 µm. Verwendet wird die in Beispiel 1 beschriebene Flachfolienanlage. Die Folie wird Klebstoffkaschiert mit einer Äthylen-Vinylacetat-Copolymer-
- 30 Folie, wie in Beispiel 9 beschrieben.

Die so hergestellte Verbundfolie wird in der gleichen Weise, wie in Beispiel 9 erläutert, bei einem konstanten Reckgrad von 2,2 gereckt und anschlie-

Bend unter verschiedenen Zugbelastungen wie in Beispiel 9 in der Wärme geschrumpft. Folgende Meßwerte wurden erhalten:

	Zugkraft während der Schrumpfung [cN/10mm]	Schrumpf [%]
	100	35
	200	25
10	300	14

Vergleichsbeispiel zu den Beispielen 9 und 10:
Eine dem Stand der Technik entsprechende Folie mit einer Schichtdicke von im Mittel 60 μm aus Polyamid 6, d.h. ein Polykondensat aus ϵ -Caprolactam, mit einer relativen Lösungsviskosität von 3,9 nach DIN 53724 wird wie in Beispiel 1 beschrieben zu einer Flachfolie extrudiert und durch Kaschieren mit einer in Beispiel 9 beschriebenen Äthylen-Vinylacetat-Copolymer-Folie von im Mittel 120 μm zu einer Verbundfolie verarbeitet.

Die Reck- und Schrumpfmessung wird in gleicher Weise, wie in Beispiel 9 beschrieben, vorgenommen, wobei folgende Werte gemessen werden:

	Zugkraft während der Schrumpfung [cN/10 mm]	Schrumpf [%]
	100	15
	200	10
30	300	5,5

Das Vergleichsbeispiel zeigt, daß nicht annähernd die Schrumpfkkräfte gegeben sind, wie bei den Folien gemäß der Erfindung. Anders ausgedrückt bedeuten

die Meßwerte, daß bei einem bestimmten Füllgewicht
in einer tiefgezogenen Folienmulde bei den Folien
5 gemäß der Erfindung noch genügend Schrumpfspannung
bzw. Schrumpfkraft für eine enge Umhüllung des zu
verpackenden Füllgutes zur Verfügung steht.

10

15

20

25

30

- 50 -

Patentansprüche.

1. Aus einer oder mehreren Schichten bestehende transparente, schrumpffähige Folie, bei der die eine Schicht oder bei mehreren Schichten mindestens eine der Schichten aus Polyamid besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamidschicht aus einer Mischung von
5 85 bis 10 Gew.% linearem Polyamid und/oder linearem Copolyamid und/oder einer elastomeren Komponente
10 15 bis 90 Gew.% teilaromatischem Polyamid und/oder teilaromatischem Copolyamid besteht und bei Temperaturen unterhalb 120°C verstreckt ist.
- 15 2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamidschicht aus einer Mischung von 80 bis 40 Gew.% linearem Polyamid und/oder linearem Copolyamid und/oder einer elastomeren Komponente.
20 20 bis 60 Gew.% teilaromatischem Polyamid und/oder teilaromatischem Copolyamid besteht.
- 25 3. Folie nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das teilaromatische Polyamid Polyhexamethylenisophthalamid ist.

4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das teilaromatische Polyamid Polytrimethylhexamethylenterephthalamid ist.
- 5 5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das lineare Polyamid Polyamid 6,6 ist.
- 10 6. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamidschicht aus einer Abmischung von
40 - 60 Gew.% Polyamid 66
20 - 30 Gew.% teilaromatischem Polyamid
20 - 30 Gew.% amorphem linearen Copolyamid
15 besteht.
- 20 7. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die elastomere Komponente ein Block-Copolymerisat aus Segmenten von linearem Polyamid und Segmenten von Elastomeren ist.
- 25 8. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie bei Temperaturen zwischen 60 und 90°C verstreckt ist.
9. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Verstreckung durch einen Tiefziehvorgang erfolgt ist.
- 30 10. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus mindestens einer Polyamid- und mindestens einer Polyolefinschicht besteht.

11. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9 und Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefinschicht aus einem Polyolefin mit hoher Schrumpfkraft besteht.
- 5
12. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefinschicht aus einem Äthylen-Copolymer besteht.
- 10
13. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefinschicht aus einem Ionomerharz besteht.
- 15
14. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 12 und Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefinschicht aus Gemischen verschiedener Äthylen-Copolymere besteht.
- 20
15. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 14 und Anspruch 14 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefinschicht Polyäthylentypen niedriger Dichte mit linearer Molekülstruktur enthält.
- 25
16. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 15 und einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefinschicht aus Gemischen von Äthylen-Homo-Polymerisaten und Äthylen-Copolymerisaten besteht.
- 30
17. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten koextrudiert sind.

18. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten miteinander verklebt sind.

5 19. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamid-Polyolefin-Verbundfolie als solche verstreckt und/oder tiefgezogen ist.

10

15

20

25

30

DIAGRAMM 1

Abhängigkeit des Schrumpfverhaltens verschiedenartiger PA-Folien vom Reckgrad

Schrumpf
[%]

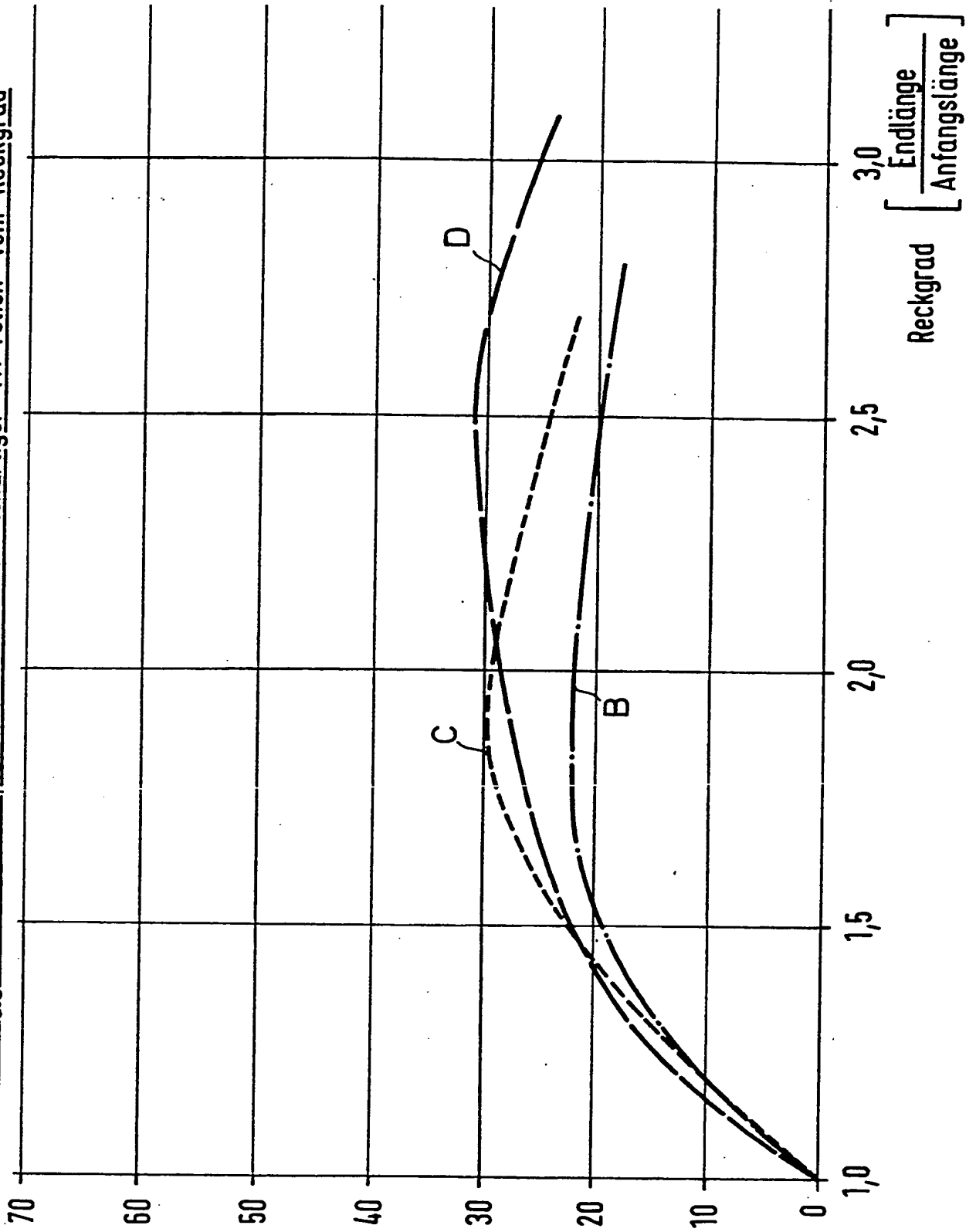


DIAGRAMM 2

Schrumpf in Abhängigkeit vom Reckgrad und von der Mischrezeptur

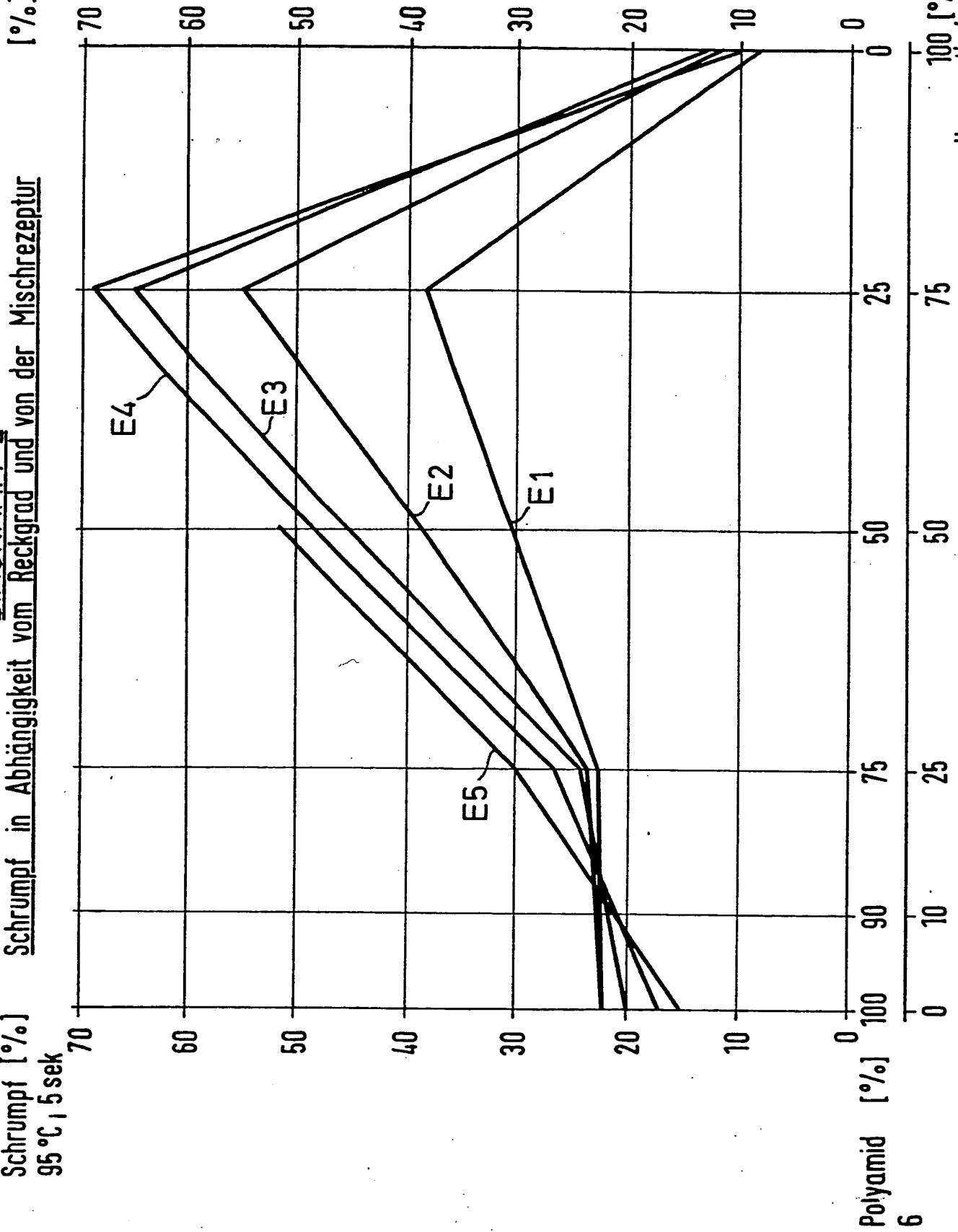
Schrumpf [%]
95°C, 5 sek

DIAGRAMM 3: Reckkraft in Abhängigkeit vom Reckgrad und von der Mischrezeptur

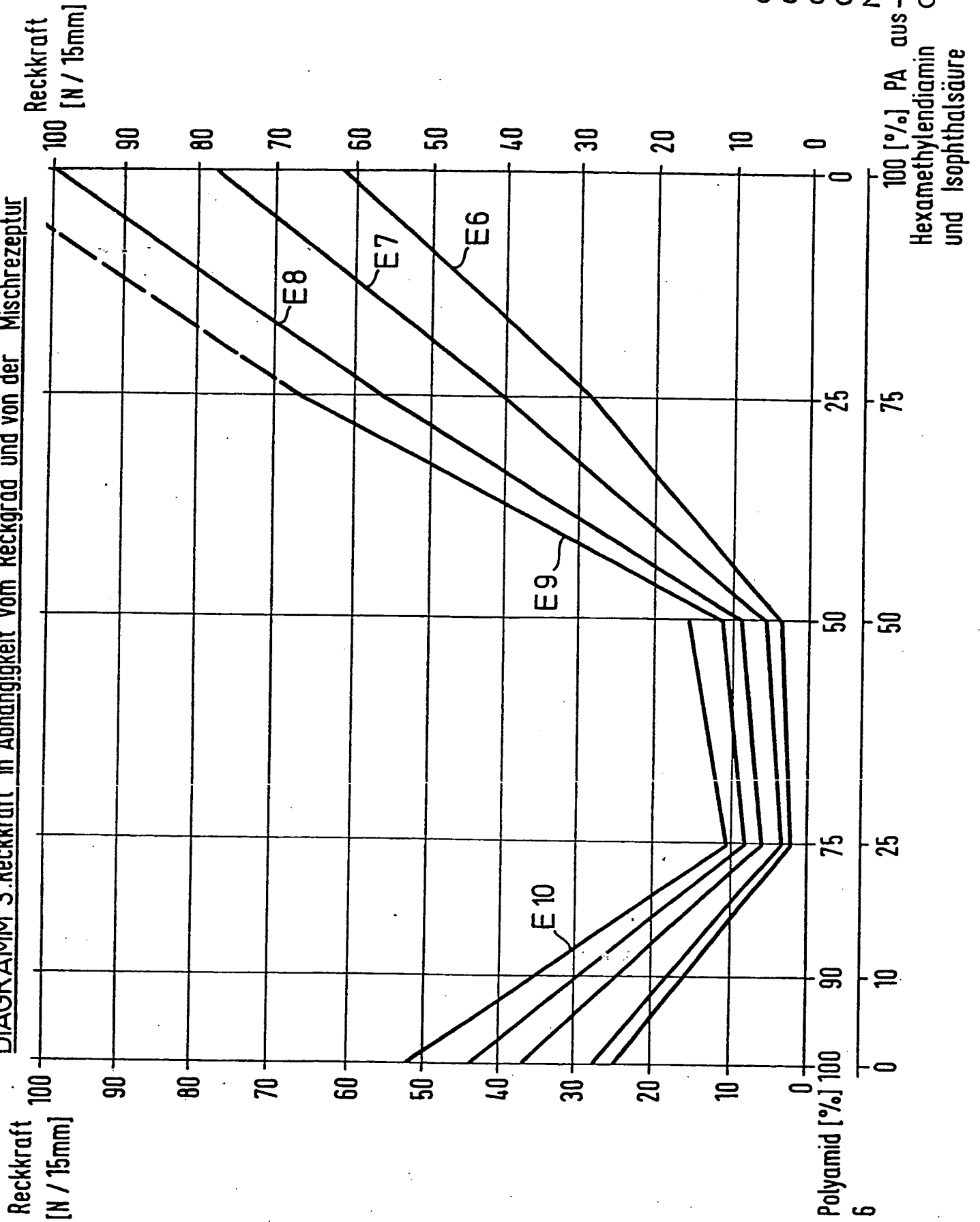


DIAGRAMM 4

Abhängigkeit des Schrumpfs verschieden-
artiger PA-Folien vom Reckgrad

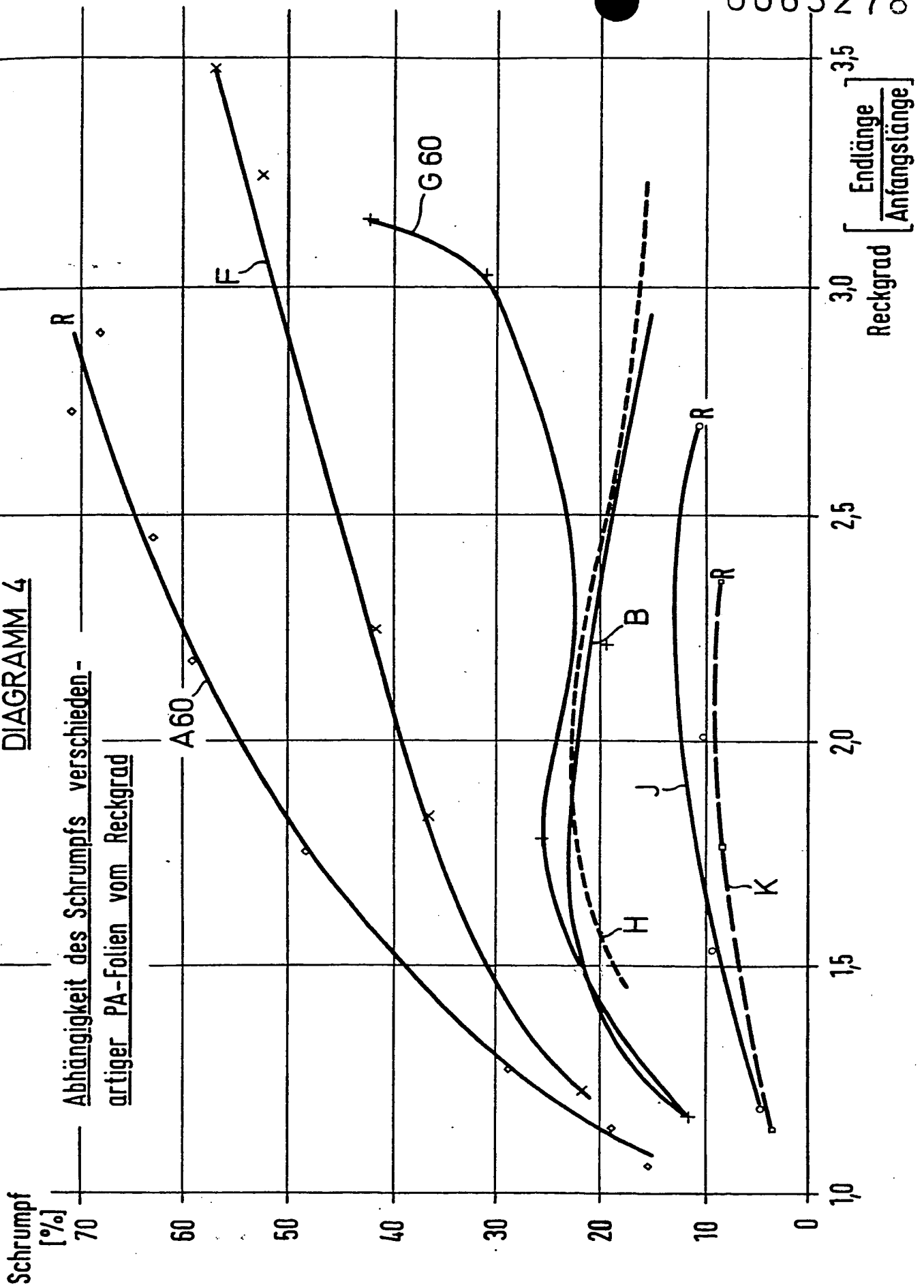


DIAGRAMM 5
Abhängigkeit der Reckkräfte verschieden-
artiger PA-Folien vom Reckgrad

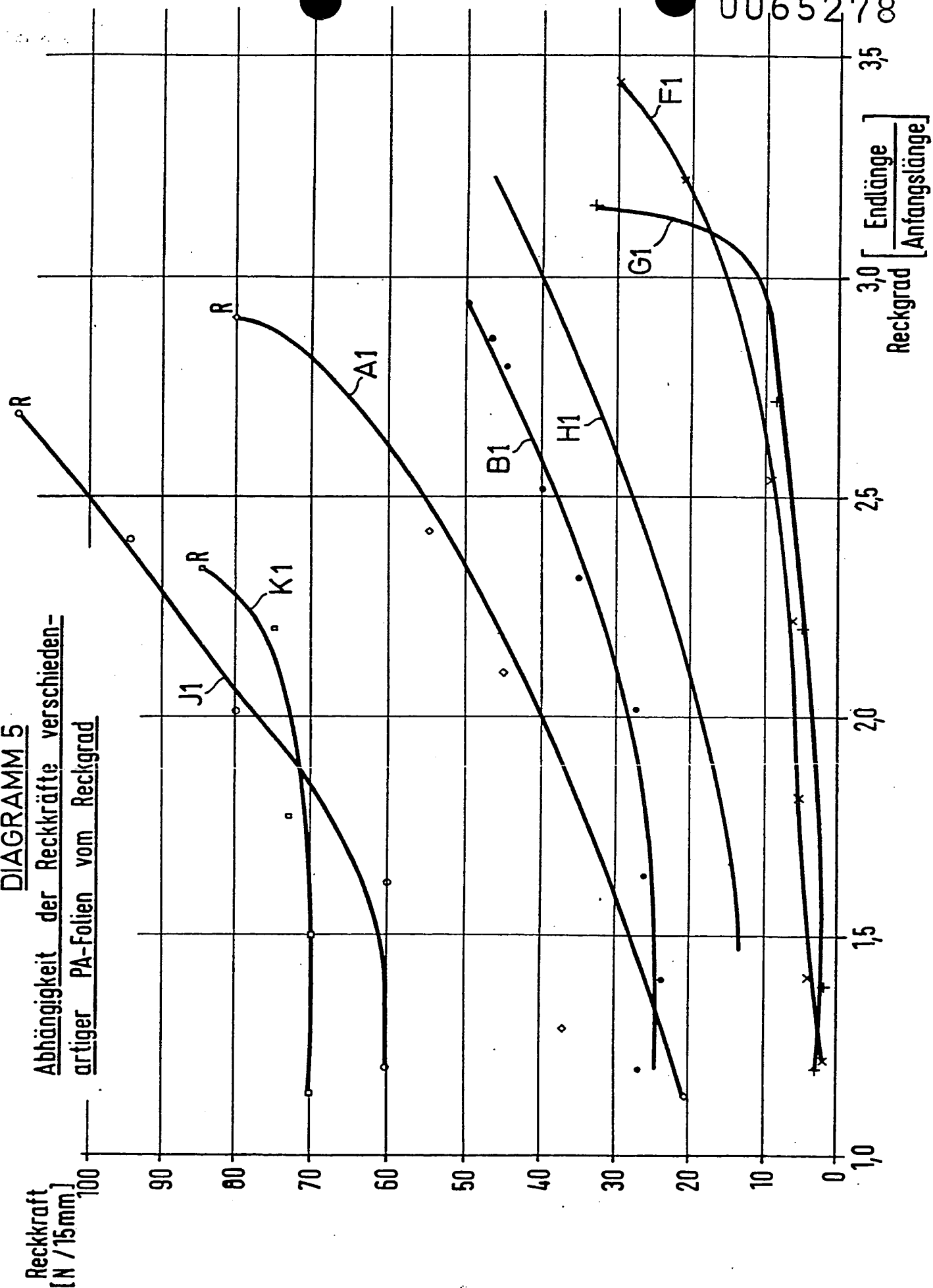
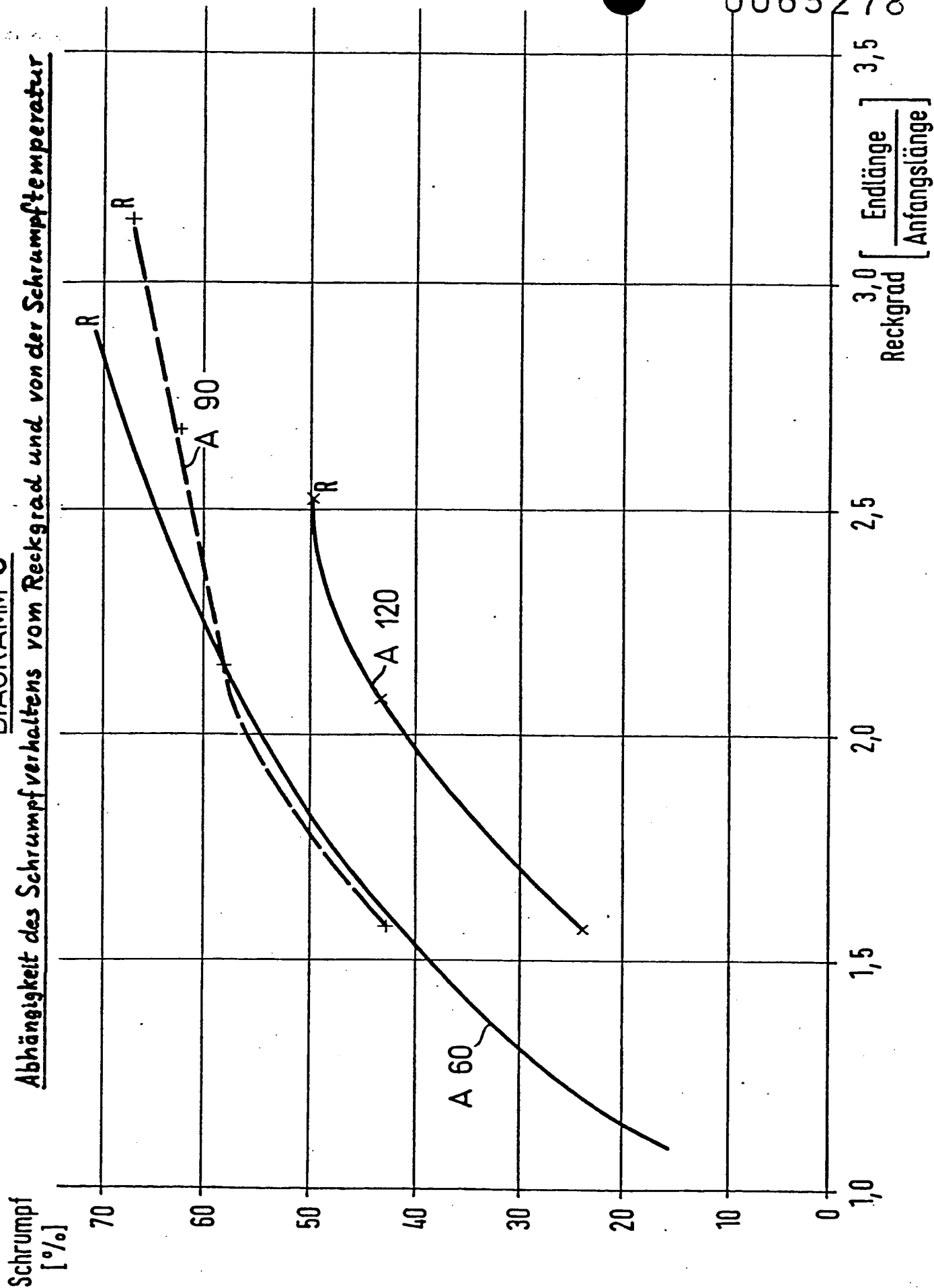


DIAGRAMM 6

Abhängigkeit des Schrumpfverhaltens vom Reckgrad und von der Schrumpftemperatur

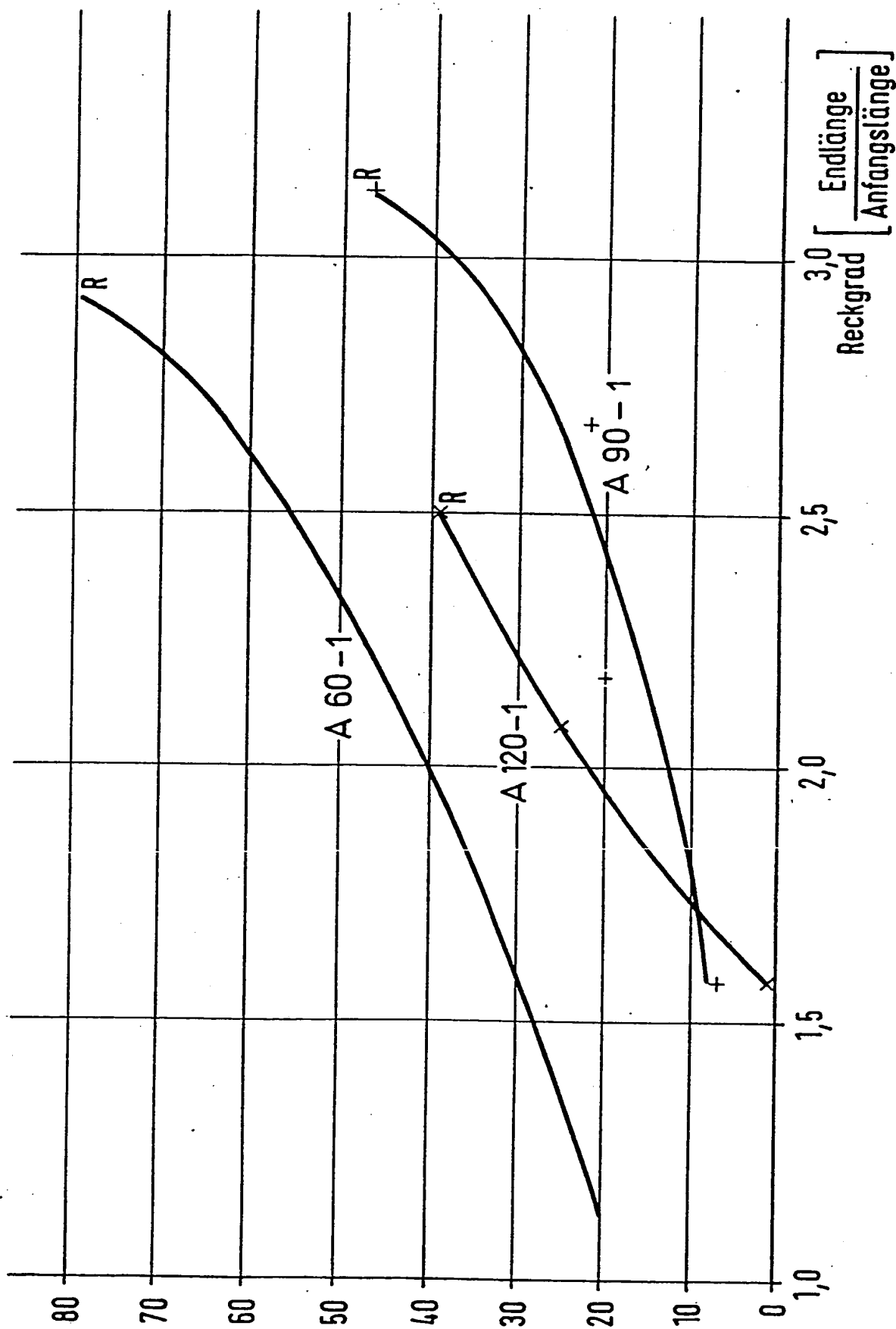


0065278

DIAGRAMM 7

Abhängigkeit der Reckkraft vom Reckgrad und von der Recktemperatur

Reckkraft
[N / 15mm]

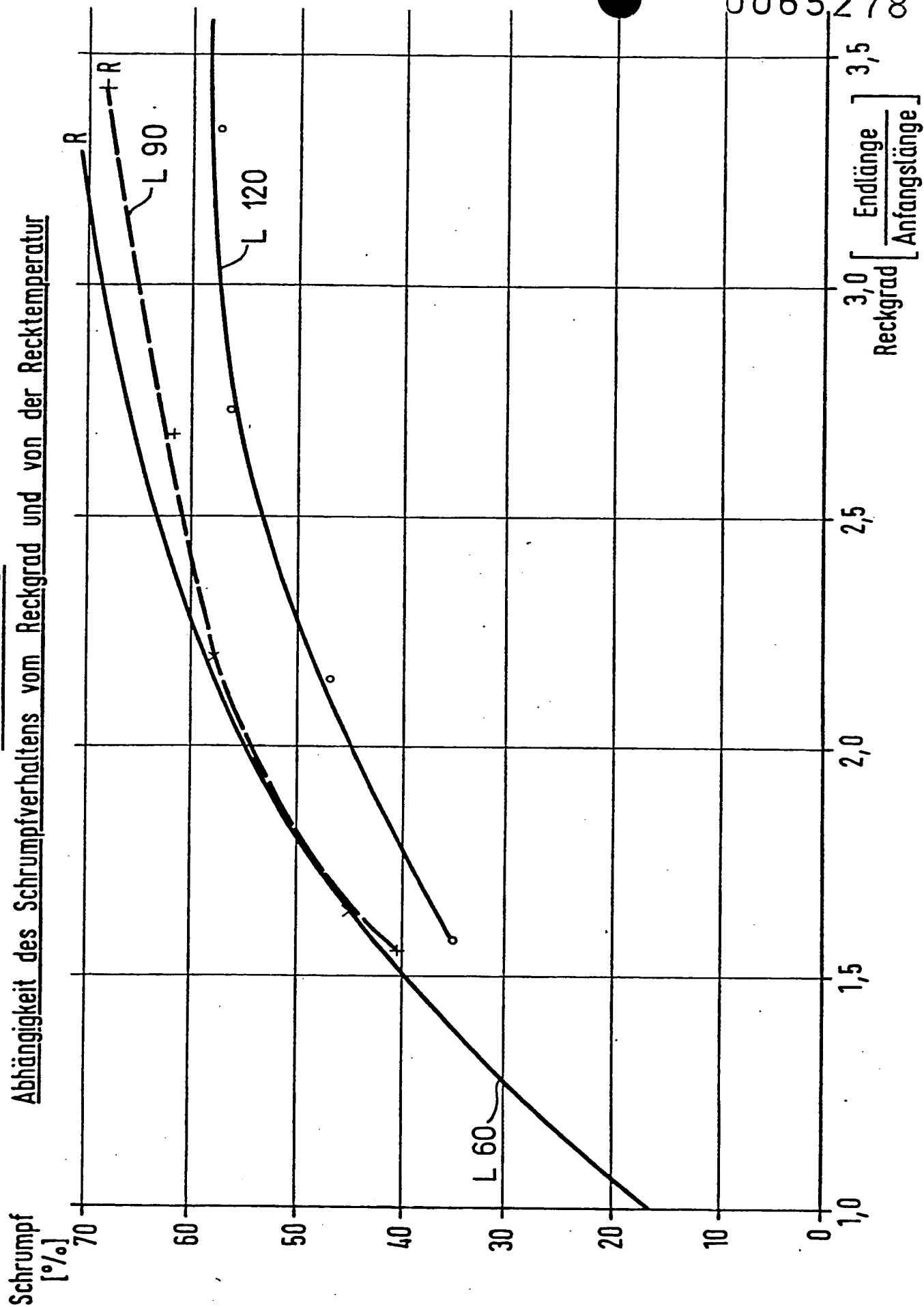


0065278

7/02

DIAGRAMM 8

Abhängigkeit des Schrumpfverhaltens vom Reckgrad und von der Recktemperatur

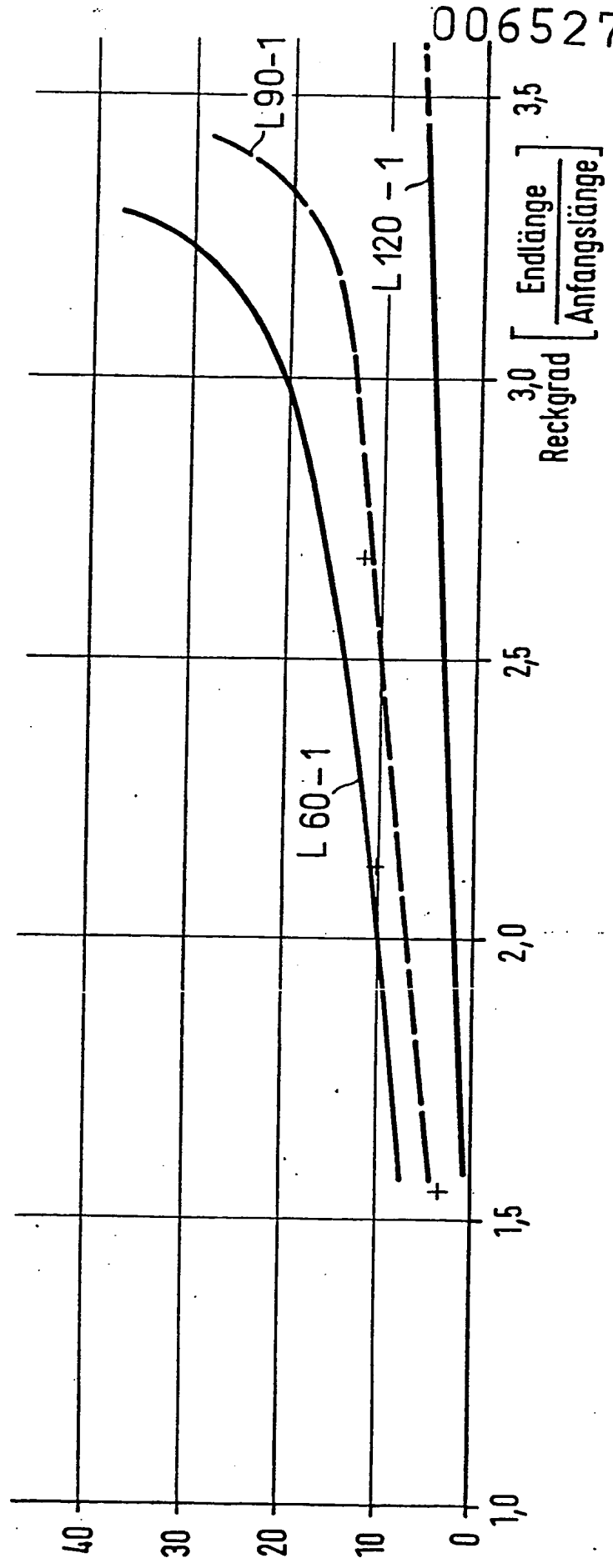


0065278

DIAGRAMM 9

Abhängigkeit der Reckkraft vom Reckgrad und von der Recktemperatur

Reckkraft
[N/15mm]

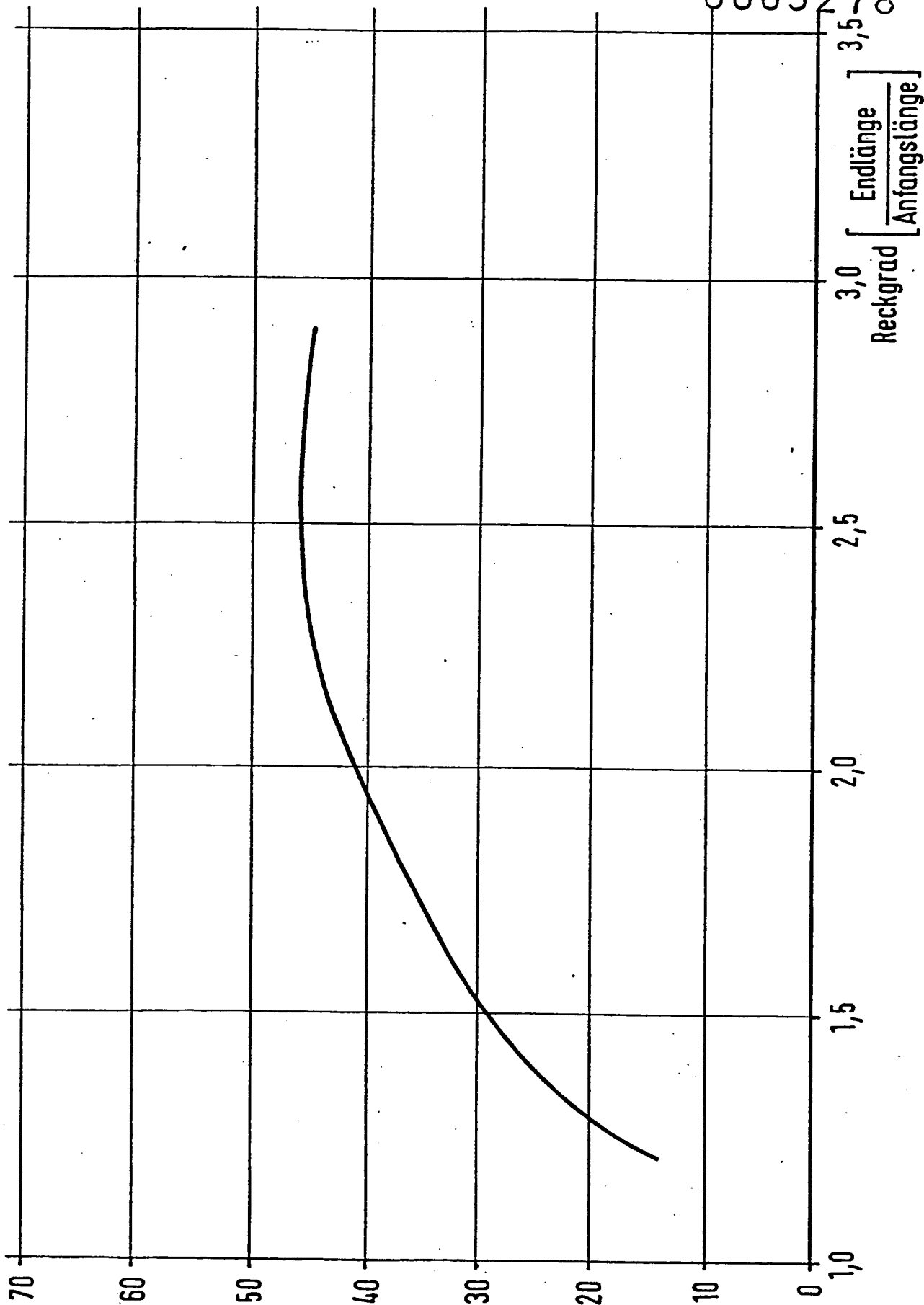


0065278

DIAGRAMM 10

Schrumpf
[%]

Abhängigkeit des Schrumpfverhaltens einer Polyamid/Äthylen - Vinylacetat-Copolymer-Folie vom Reckgrad



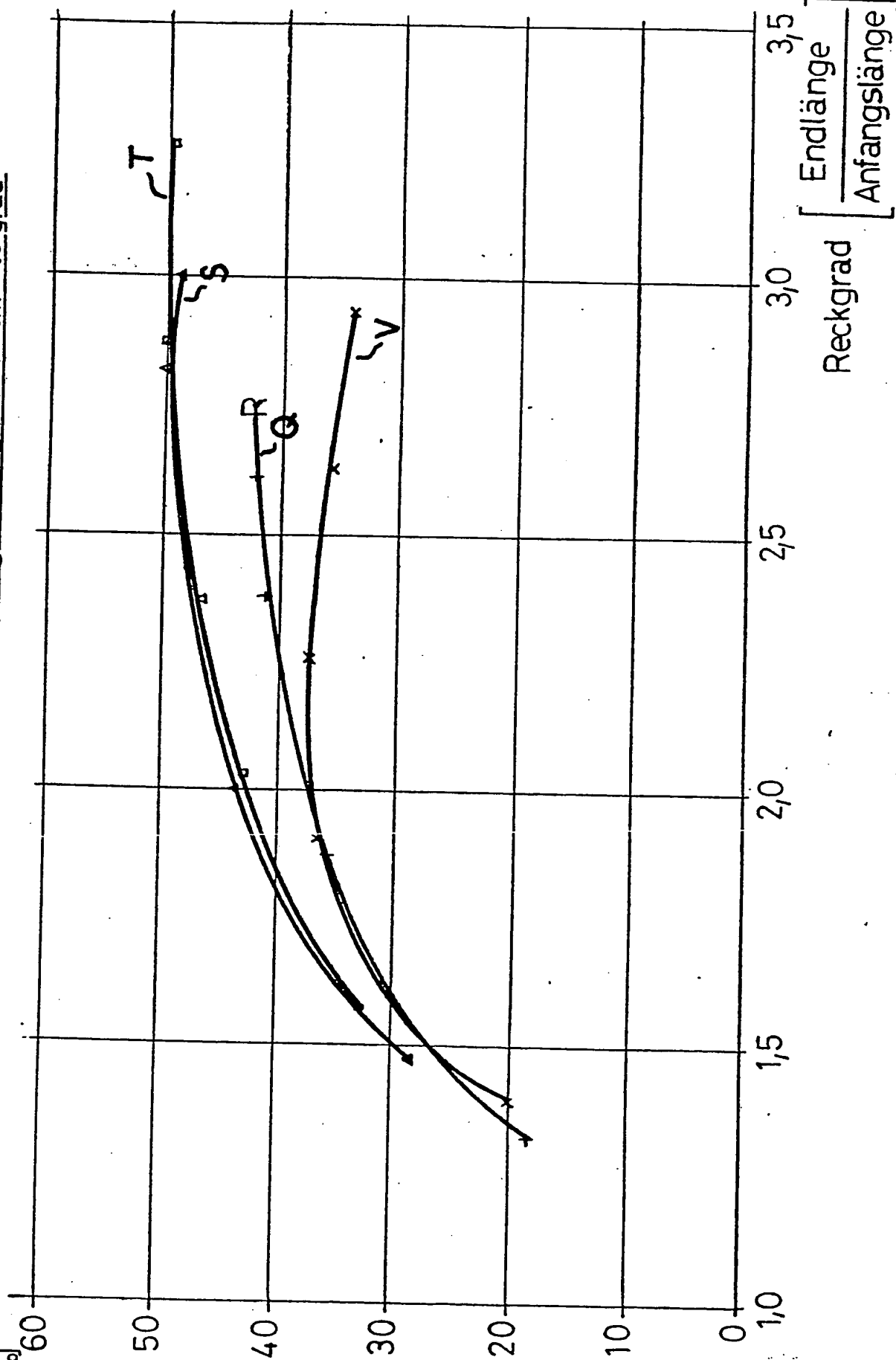
0065278

3,0
Reckgrad $\left[\frac{\text{Endlänge}}{\text{Anfangslänge}} \right]$ 3,5

DIAGRAMM 11

Schrumpf
[%]

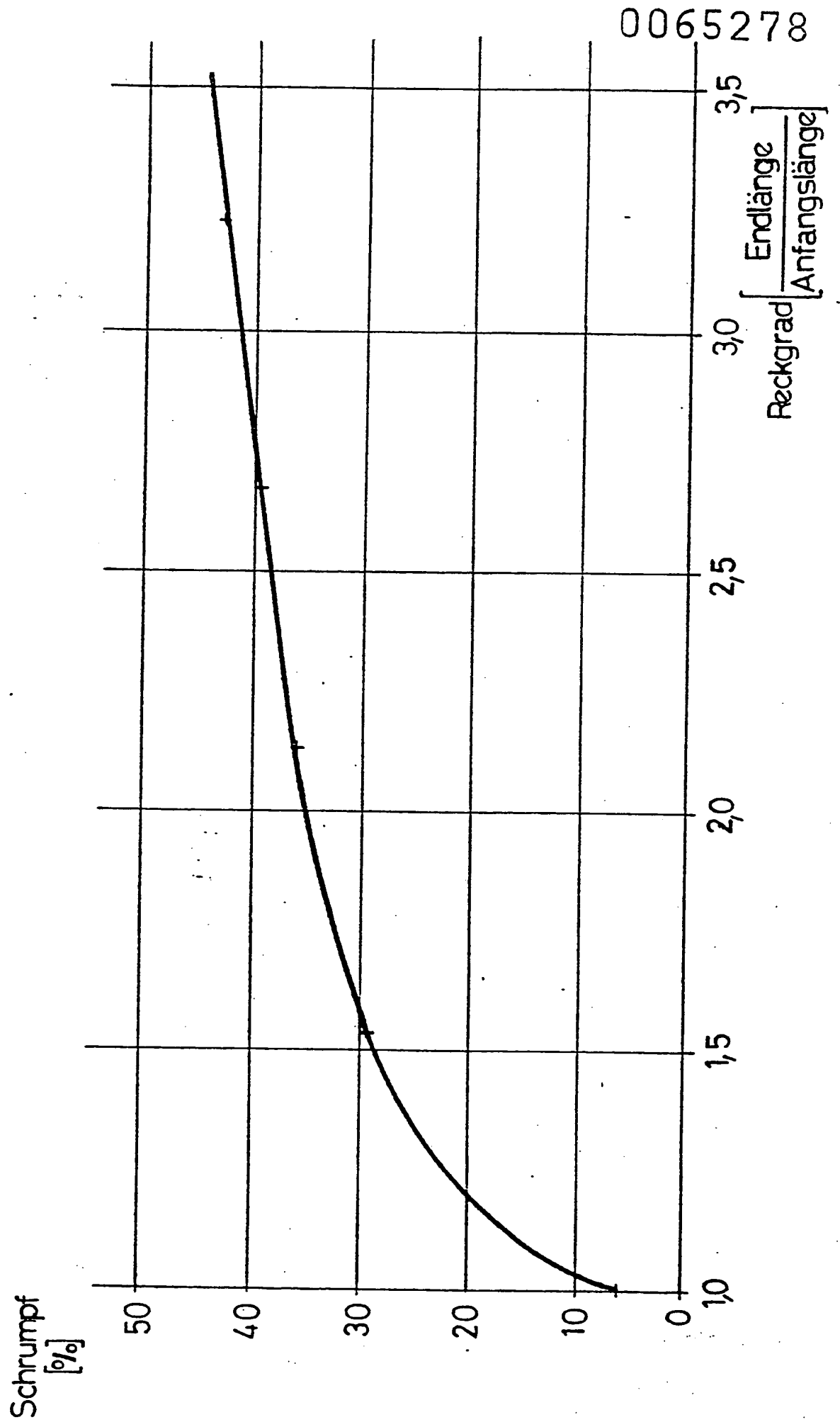
Abhängigkeit des Schrumpfverhaltens verschiedenartiger PA/PE-Folien vom Reckgrad



0065278

DIAGRAMM 12.

Abhängigkeit des Schrumpfverhaltens einer PA-Folie vom Reckgrad



DR. RER. NAT. DIPL. CHEM.
HANS UHLMANN
PATENTANWALT

GLADBACHER STRASSE 189
4060 VIERSEN 1
FERNRUF (02162) 17061

16. Juli 1982
Pat/12.914/Uh/Pf

An das
Europäische Patentamt
Erhardtstr. 27

8000 München 2

7 SEP. 1982

J. D. KORVING

Betr.: Aktenzeichen: 821Q4161.3
Anmelder: Feldmühle Aktiengesellschaft

Zu dieser Patentanmeldung werden noch 3 Satz vorschrifts-
mäßiger Zeichnungen mit je 12 Blatt und 3 Exemplare der
für die Zusammenfassung vorgeschlagenen Zeichnung eingereicht.

I || Im Diagramm 6 ist in der Überschrift statt des Wortes
Schrumpftemperatur das Wort "Recktemperatur" gesetzt, was
sich ohne weitere Erklärung aus dem Gesamtzusammenhang
ergibt.

II || Der gleiche Fehler hat sich auf Seite 23 in Zeile 22 ein-
geschlichen, wo es ebenfalls statt "Schrumpftemperatur"
richtig "Recktemperatur" heißen muß. Es wird gebeten,
diese Korrektur von Hand vorzunehmen.

III || Auf Seite 42, Zeile 12 muß es statt "mm" richtig heißen
"µm".

PATENTANWALT

Anlagen.

DIAGRAMM 12

Abhängigkeit des Schrumpfverhaltens einer PA-Folie vom Reckgrad

